

# **Fenilkarbamid vegyületek lebontása vizes közegben ionizáló sugárzással**

*PhD értekezés*

**Kovács Krisztina**

**Témavezetők**

**Dr. Takács Erzsébet**

**Dr. Wojnárovits László**

**Környezettudományi Doktori Iskola**

**Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar,  
Kémiai Intézet, Környezetkémiai Kutatócsoport**

**Magyar Tudományos Akadémia, Energiatudományi  
Kutatóközpont, Sugárkémiai Laboratórium**



**2017**

**Szeged**

# TARTALOMJEGYZÉK

Rövidítések jegyzéke.....	4
1. Bevezetés.....	5
2. Irodalmi áttekintés.....	7
2.1. A növényvédőszerokről.....	7
2.1.1. Egy kis történelem.....	7
2.1.2. Peszticidek a környezetben.....	7
2.1.3. A fenilkarbamid herbicidek.....	8
2.1.4. A diuron, a monuron és a fenuron.....	10
2.1.5. A fenilkarbamid herbicidek lebontásának metabolizmusa, biodegradációs folyamatai és előfordulása.....	12
2.1.6. A diuron, monuron és fenuron vegyületek, illetve metabolitjaik toxicitása .....	14
2.2. Nagyhatekonyságú oxidációs eljárások alkalmazása.....	15
2.3. Az ionizáló sugárzás.....	18
2.3.1. A sugárkémia elmélete és a víz radiolízise.....	19
2.3.2. A lineáris energiaátadási tényező és a G-érték kapcsolata.....	21
2.3.3. A pH hatása.....	23
2.3.4. A reaktív primer köztitermékek jellemzése.....	25
2.3.5. Másodlagos (szekunder) gyökök keletkezése.....	29
2.4. Nagyhatekonyságú oxidációs eljárások alkalmazása a fenikarbamid herbicidek lebontására.....	31
3. Célkitűzés.....	36
4. Felhasznált anyagok és kísérleti berendezések.....	37
4.1. Felhasznált anyagok.....	37
4.2. Kísérleti berendezések.....	38
4.2.1. $\gamma$ -radiolízis.....	38
4.2.2. Impulzusradiolízis.....	39
4.2.3. Dozimetria.....	41
4.2.4. Kémiai analízis.....	42

4.2.4.1. UV–Vis spektrofotometria .....	43
4.2.4.2. Kémiai oxigénigény.....	43
4.2.4.3. Teljes szerves szén– és teljes nitrogéntartalom .....	44
4.2.4.4. Adszorbeálható szervesen kötött klórtartalom mérése .....	45
4.2.4.5. Kloridion–tartalom meghatározása szelektív ionelektróddal .....	45
4.2.4.6. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> meghatározása .....	46
4.2.4.7. Toxicitás .....	47
4.2.4.8. Folyadékkromatográfia–tömegspektrometria.....	47
5. Eredmények és értékelésük .....	50
5.1. Impulzusradiolízis vizsgálatok .....	51
5.2. Spektrofotometriás vizsgálatok.....	58
5.3. KOI, TOC és TN eredmények .....	60
5.4. A Cl <sup>–</sup> és az AOX–tartalom változása.....	63
5.5. Végtermékek meghatározása és a bomlási mechanizmusok összehasonlítása .....	64
5.6. A H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> –tartalom és a toxicitás kapcsolata .....	75
6. Összefoglalás.....	79
7. Summary.....	83
8. Tézisek.....	86
9. Theses of PhD dissertation .....	88
10. Tudományos közlemények jegyzéke és tudománymetriai mutatók .....	90
11. Köszönetnyilvánítás .....	93
12. Irodalomjegyzék .....	94

## Rövidítések jegyzéke

AOP	nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (angolul: Advanced Oxidation Processes)
AOX	szervesen kötött klórtartalom (angolul: Adsorbable Organic Halides)
2,6-DCA	2,6-diklóranilin
DCPU	<i>N</i> -(3,4-diklór-fenil)-karbamid
DCPMU	<i>N</i> -(3,4-diklór-fenil)- <i>N</i> -metilkarbamid
DMP	2,9-dimetil-1,10-fenantrolin
$e_{aq}^-$	hidratált elektron
$EC_{50}$	az a koncentráció, mely a mérési vagy vizsgálati pont 50%-os csökkenését okozza
$H^\bullet$	hidrogénatom
$HO_2^\bullet$	perhidroxilgyök
IPM	integrált növényvédelem (angolul: integrated pest management)
$k$	sebességi együttható
(K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]) kálium-ferricianid vagy vörös vérlúgsó	
KOI	kémiai oxigénigény
LET	lineáris energiaátadási tényező (angolul: linear energy transfer)
LLE	folyadék-folyadék extrakció (angolul: liquid-liquid extraction)
N <sub>2</sub> O	dinitrogén-oxid
NADPH	nikotinamid-adenin-dinukleotid-foszfát
$\bullet O^-$	oxigén gyökanion
$O_2^{\bullet -}$	szuperoxid gyökanion
$\bullet OH$	hidroxilgyök
$pK_a$	savi disszociációs állandó
$SCN_2^{\bullet -}$	tiocianát gyökanion
TBA	<i>tert</i> -butanol
TN	teljes nitrogéntartalom
TOC	teljes szerves széntartalom (angolul: Total Organic Carbon)
$t_R$	elúciós idő

## 1. Bevezetés

A környezetvédelem elsődleges célja az élővilág életfeltételeinek biztosítása, továbbá a mesterséges eredetű (antropogén), környezeti szennyezők természetbe való bekerülésének megakadályozása, illetve (bekerülésük esetén) eltávolítása. A környezetvédelem szempontjából az egyik legsúlyosabb probléma a vízszennyezés, mely során a különböző mezőgazdasági, ipari és az egyéb emberi tevékenység hatására létrejövő antropogén szennyezők (fizikai, kémiai és biológiai vízszennyezők) kerülnek felszíni és felszín alatti vizeinkbe, valamint a szennyvizekbe egyaránt. A kémiai vízszennyezők közül a szerves szennyezők jelenléte jelenti a legnagyobb veszélyt az élővilág számára.

A szerves szennyezők csoportján belül a növényvédőszer alkalmazása, környezetbe való bekerülésük veszélyforrást jelenthet az ember és az élővilág számára. Ennek megfelelően, engedélyezésük és használatuk szabályozáshoz kötött. A 91/414/EGK [1] és 1107/2009/EK [2] uniós rendelet a növényvédőszer engedélyeztetését, míg a 98/83 EK [3] irányelv az ivóvíz minőségére vonatkozó határértékeket fogalmazza meg az egyes EU tagállamokra. Ezenbelül, Magyarországon az ivóvíz minőségi követelményeire vonatkozóan a 201/2001 (X. 25.) kormányrendelet [4] van érvényben, mely szerint az egyes és összes peszticid tartalomra vonatkozó határértékek  $0,1 \mu\text{g dm}^{-3}$  és  $0,5 \mu\text{g dm}^{-3}$ . Azonban, a különböző forrásokból származó vizekben e határértékeknél jóval nagyobb értékeket mértek.

A napjainkban használatos víz- és szennyvíz kezelési eljárások (mechanikai, biológiai, fizikai-kémiai módszerek) közül az eleveniszapos kezelés alkalmazható a legnagyobb hatékonysággal a szennyvízzel érkező, különböző kémiai összetételű anyagok eltávolítására. Azonban, bizonyos szerves szennyezők ártalmatlanítása vagy mennyiségének csökkentése nem lehetséges ezzel az eljárással sem, így új módszerek kidolgozása felé irányult a kutatók figyelme. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (angolul: Advanced Oxidation Processes, AOP) fejlesztése az 1970-es években kezdődött. A kidolgozott módszerek alapja, hogy a különböző eljárások alkalmazásakor reaktív gyökök keletkeznek, melyek alkalmasak a fent említett szennyezők eltávolítására vagy koncentrációjuk jelentős csökkentésére. A nagy reaktivitású gyökök közül elsősorban a hidroxilgyököknek van igen jelentős szerepe, mely a szennyezőkkel kölcsönhatásba lépve (oxidatív kémiai reakciók révén) szerves gyökök létrehozásán keresztül szén-dioxiddá, vízzé és ásványi sókká bonthatja le a szerves molekulákat (teljes mineralizáció). E módszerek kidolgozása során követelmény, hogy a már fent említett szennyezők széles skáláján alkalmazhatóak legyenek, kis energiafelhasználás és költségek mellett. Másik követelmény, hogy a keletkező bomlástermékek a környezetre ne

legyenek káros hatással, illetve az eljárások során alkalmazott adalékanyagok mennyisége is korlátozott. Az alkalmazott energiaforrás szerint beszélhetünk elektromágneses sugárzás (fény), ultrahang és termikus energián alapuló módszerekről. Napjaikban elsősorban az elektromágneses sugárzásokon alapuló technikák terjedtek el, mint az ultraibolya (UV) és vákuum-ultraibolya fotolízis, valamint a radiolízis. Bár e módszerek alkalmazása hatékonynak bizonyult a már eddig vizsgált környezetszennyezők lebontásában, ismereteink még mindig meglehetősen hiányosak. A technológiák tervezése, fejlesztése, alkalmazása az iparban további kísérleteket követel, melyek során elsősorban a lejátszódó kémiai folyamatok, a mechanizmus és a reakciókinetika kapja a legfőbb szerepet.

A fenilkarbamid típusú vegyületek közül a fenuron, monuron és diuron elsősorban a mezőgazdaságban használt növényvédőszer közé tartozik. Bekerülésük a környezetbe és bomlásuk folyamata néhány AOP módszerrel (heterogén fotokatalízis, Fenton módszerek, ózonozás) már ismert az irodalomban. Diplomamunkám során a fotolízis, heterogén fotokatalízis, ózonozás, valamint e módszerek kombinációjának hatékonyságát vizsgáltam e három vegyület lebontására különböző körülmények között a Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Környezeti Kémiai Kutatócsoport (a Műszaki és Anyagtudományi Intézettel kibővülve 2010-től) keretein belül. Doktori tanulmányaimat a Magyar Tudományos Akadémia Energiatudományi Kutatóközpont, Energia- és Környezetbiztonsági Intézet, Sugárkémiai Laboratóriumában végeztem, ahol nagyenergiájú ionizáló sugárzással (radiolízis) indukált bomlásukat tanulmányoztam a már fent említett vegyületeknek, az analitikai módszerek széles tárházát alkalmazva. Egyes analitikai vizsgálatokra a SZTE TTIK Környezatkémiai Kutatócsoport Laboratóriumában került sor.

## **2. Irodalmi áttekintés**

### **2.1. A növényvédőszerokről**

#### **2.1.1. Egy kis történelem**

A világ népességének rohamos növekedésével és a mezőgazdaság fejlődésével előtérbe került a növények védelme. A vegyi növényvédelem kialakulása során elsősorban a növényvédőszer (pesticidek) elterjedéséről és alkalmazásáról beszélhetünk. A kémiai növényvédelem története három korszakra bontható.

Az 1. korszak az 1900-as évek elejére datálható. Ebben az időszakban főleg szerves vegyületeket, mint arzén- és kéntartalmú anyagokat alkalmaztak a mezőgazdasági termények védelmébe érdekében. A II. világháború új korszak kezdetét jelentette: a szerves növényvédőszer (pesticidek) kerültek a középpontba, mint a diklór-difenil-triklór-etán (közismert nevén DDT), aldrin, dieldrin és 2,4-diklór-fenoxi-ecetsav (2,4-D). Ezek a klórozott szénhidrogének jelentős változást hoztak a kémiai növényvédelem történetében, ugyanis hatékonyságuk mellett kis költségük is nagy szerepet játszott nagymértékű felhasználásukban. A 3. korszakban a szerves foszforsavészterek kerültek előtérbe, melyek akut mérgezőhatásuk miatt váltak veszélyforrássá.

Az 1960-as évek fordulópontot jelentettek a kémiai növényvédelem szempontjából. 1962-ben jelent meg Rachel Carson *Néma Tavasz* című könyve, mely vészkiáltásként robbant be a köztudatba. A könyv hívta fel a figyelmet az eddig alkalmazott pesticidek káros hatásaira és egy jövőképet is kaphattunk a nagymértékű pesticide-felhasználás környezeti következményeiről. Ezek hatására alakult ki az integrált növényvédelem (IPM = integrated pest management) szerte az egész világon. Az IPM elsődleges célja a kártevők ellenőrzése volt, mely környezetvédelmi szempontból korlátozta a kibocsátott növényvédőszer mennyiségét. A kutatók napjainkban is vizsgálják az egyes pesticidek élőlényekre és természetire gyakorolt hatását, mely szintén befolyásoló tényező a pesticideszabályozás szempontjából.

#### **2.1.2. Pesticidek a környezetben**

A növényvédőszer nagymértékű felhasználása igen jelentős környezeti veszélyforrássá vált az utóbbi évtizedekben. Az egyik gond, hogy az alkalmazott vegyületek mintegy 1 %-a éri el a célzott terményeket és kártevőket, míg a fennmaradó részük bekerülve a környezetbe, szennyezi a talajt, és a talajon keresztül a felszíni- és felszíni alatti vizeket egyaránt. Továbbá, a pesticidek karcinogén, mutagén és toxikus tulajdonságaik

révén is káros hatást fejthetnek ki az élőlényekre, megbonthatják a táplálékláncot. Emellett fontos kihangsúlyozni perzisztens jellegüket is, így nem meglepő, hogy számos növényvédőszer maradékot mutattak ki a világ különböző részein [5–8].

A peszticidek alkalmazásakor a vegyületek kölcsönhatásba kerülnek a talajjal, valamint a felszíni és talajvizekkel, mely során biológiai, fizikai és kémiai folyamatok is befolyásolhatják a növényvédőszer sorsát a környezetben. Általánosságban véve, ezek a környezeti folyamatok, melyek hatással vannak a peszticidek mozgására, sorsára és viselkedésére, három csoportba sorolhatók. A transzportfolyamatokban a kezdeti belépési pont és a környezet között mozognak a peszticidek. A transzfer folyamatok révén a kölcsönhatások a természet különböző részei (víz, bióták, talaj, üledékek és levegő) között játszódnak le. Máshogyan kifejezve, a peszticidek a szilárd- és folyadékfázis, valamint a folyadék- és gázfázis között oszlanak el. A transzformációs folyamatok a biológiai és kémiai reakciókat foglalják magukba, melyek során megváltozhat az adott peszticid szerkezete, de bizonyos esetekben a vegyület bomlása is bekövetkezhet. A peszticidek fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságai, valamint a környezeti körülmények is hatással vannak a fent említett három folyamatra. A környezet szempontjából befolyásoló tényezők a talaj szerkezete és részecskeméret-eloszlása, a talaj áteresztőképessége, mélysége, pH-ja, szervesanyag-tartalma. A peszticidek egyes tulajdonságai, mint a vízdoldhatóság, talajadszorpciós képesség vagy felezési idő is képesek befolyásolni bekerülésüket a környezetbe [9–11]. Emellett, a növényvédőszer felhasználásukat követően különböző átalakulásokon mehetnek keresztül, mely az adott peszticid vegyület bomlásához vezethet kémiai, fotokémiai vagy mikrobiális úton. A bomlás azonban nem minden esetben teljes mértékű, hiszen növényvédőszer maradványok maradhatnak a környezetben és felhalmozódhatnak az élőlények szöveteiben egyaránt.

A hagyományosan használt víztisztítási technológiák nem elég hatékonyak a szerves vegyületek teljes mértékű eltávolítására. Másik nehézség, hogy az egyes bomlási folyamatok során a kiindulási vegyülethez képest toxikusabb anyagok keletkezhetnek, melyek szintén bekerülhetnek az ökoszisztémába [12].

### **2.1.3. A fenilkarbamid herbicidek**

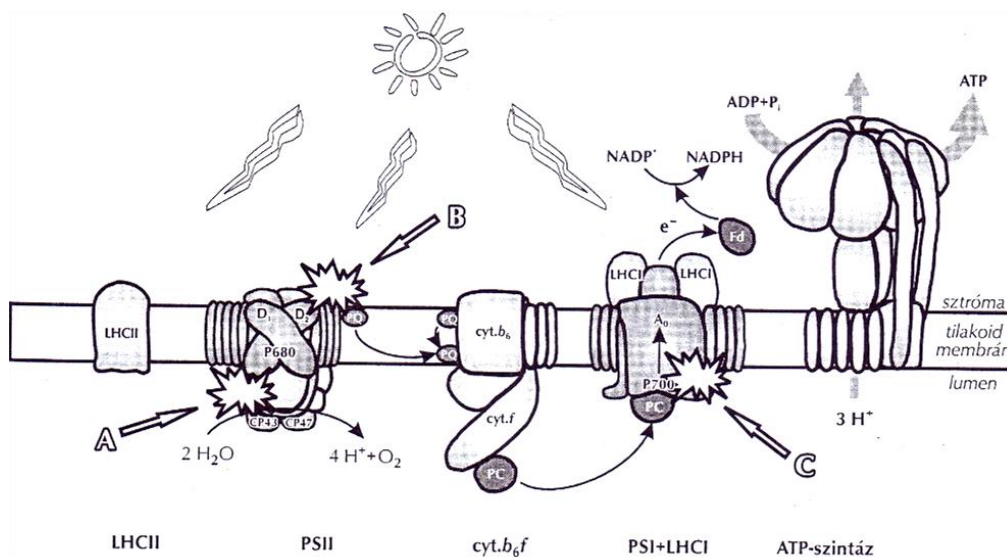
A fenilkarbamid herbicidek a gyomirtószer egy kisebb családját alkotják, melyeket széles körben alkalmaznak szelektív és totális gyomirtószerként is mezőgazdasági terményeken (citrusfélék, spárga, gyapot, babfélék, kukorica, búza, cserjék és gyümölcsök permetezésére) és nem mezőgazdasági területeken is, mint vasút- és főútvonalak mentén. A



fenilkarbamidok aromás gyűrűből és karbamid oldalláncból álló vegyületek. Az aromás gyűrűhöz kapcsolódó szubsztituens lehet Cl- vagy Br-atom, metoxi-, metil-, trifluormetil- vagy akár 2-propil-csoport is. A fenilkarbamidok akropetálisan transzlokálódó növekedésgátló vegyületek, melyek mechanizmusukat tekintve a fotoszintézis gátlása révén fejtik ki hatásukat.

### *A fotoszintézis és a fenilkarbamid herbicidek kapcsolata*

A fotoszintézis során a zöld növények a 400–800 nm hullámhosszúságú fény energiáját megkötik és kémiai energiává alakítják át. A fotoszintézis két fotoszintetikus reakciócentrumban (I. és II. fotorendszer) játszódik le, ahol fotoszintetikus pigmentek (klorofill) alkalmasak a fény megkötésére. Az I. fotorendszer (PSI) redukáló tulajdonságú, a 700 nm körüli hullámhosszúságú fény abszorpciójára alkalmas. A II. fotorendszer a 670–680 nm hullámhosszúságú fény energiáját nyeli el, mely oxigén felszabadulásához vezethet. A II. fotorendszerben keletkező elektron az I. fotorendszernek adódik át, majd egy elektrontranszport kaszkád alakul ki. Ez azt jelenti, hogy az I. fotorendszer fény hatására szintén gerjesztődik, melynek hatására NADPH (nikotinamid–adenin–dinukleotid–foszfát) keletkezik. A NADPH képzésén keresztül következik be a szén–dioxid átalakulása szénhidráttá.



1. ábra: A fotoszintézis gátlásának helyei [13].

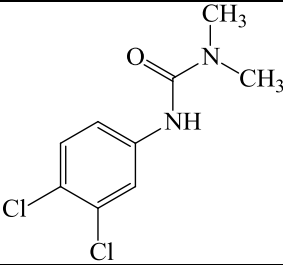
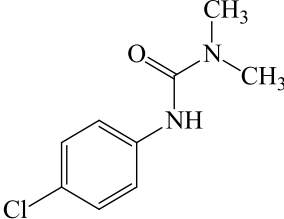
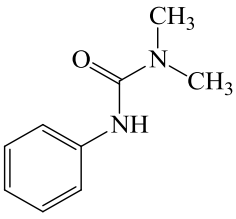
A fotoszintézist gátló herbicidek e két fotorendszer működését képesek akadályozni három helyen (1. ábra) az elektronátadási kaszkád szétkapcsolásával. Az „A” és „B” jelzés

a II. fotorendszeren keresztül fejt ki hatását, míg a „C” jelzés az I. fotorendszeren belül az elektronátadást még a NADP<sup>+</sup> redukciója előtti szakaszban képes meggátolni. A fenilkarbamid vegyületek a „B” pozícióban fejtik ki hatásukat [13].

#### 2.1.4. A diuron, a monuron és a fenuron

A három peszticid, diuron, monuron és fenuron a fenilkarbamid herbicidek családjába tartozó, hasonló szerkezettel rendelkező vegyületek. Egy aromás gyűrűből és egy karbamid oldalláncból épülnek fel, különbség csupán a klóratomok számában mutatkozik meg. Fizikai és kémiai tulajdonságaikat az 1. táblázatban foglaltam össze.

1. táblázat: A három peszticid tulajdonságainak összehasonlítása [14].

Tulajdonságok	Diuron	Monuron	Fenuron
Szerkezeti képlet			
Molekulatömeg (g mol <sup>-1</sup> )	233,09	198,65	164,20
Oldhatóság vízben 20 °C-on (mg dm <sup>-3</sup> )	36	230	3850
Felezési idő talajban (nap)	75,5	170	60
Talajadszorpció együttható	8,3	-	-
Megoszlási hányados*	813	150	42
Fotolízis felezési idő (nap) 7 pH-n	43	-	-
Hidrolízis felezési idő (nap) 7 pH-n és 20 °C-on	stabilis (4 < pH < 9)	-	-

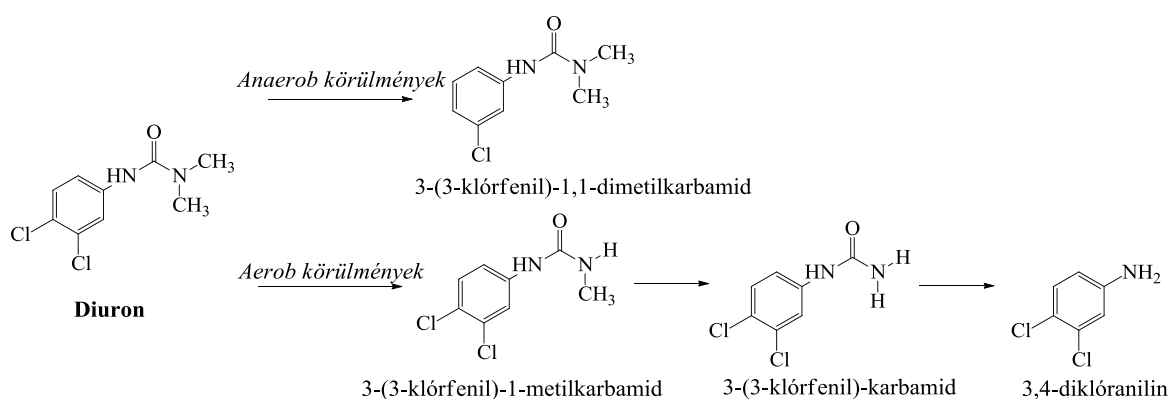
\* A talaj szerves széntartalma és a víz közötti megoszlási hányados

#### Diuron

A diuron a széles spektrumú peszticidek közé tartozik, hiszen több alkalmazása ismert a mezőgazdasági és nem mezőgazdasági területeken egyaránt: hatóanyagként alkalmazzák hajófenékfestékekben, továbbá algicid készítményként is felhasználható

szökőkutakban és vízkultúrákban. A növények gyökérzetén keresztül szívódik fel. Diszperziója révén bemosódhat a talajba és ezen keresztül a vízi környezetbe egyaránt [15].

A környezetbe bekerülve, a diuron biotikus és abiotikus bomlása is bekövetkezhet [16], mely során metabolitok keletkeznek. Három fő metabolitja ismert: a 3,4-diklóranilin (3,4-DCA), az *N*-(3,4-diklór-fenil)-karbamid (DCPU) és az *N*-(3,4-diklórfenil)-*N*-metilkarbamid (DCPMU) vegyületek. A biotikus bomlás két megjelenési formája a hidrolízis és a fotolízis. A hidrolízis során elsősorban 3,4-DCA keletkezik [17]. Abiotikus bomlás esetén aerob és anaerob körülmények között vizsgálták a diuron átalakulását [16]. Aerob körülmények között a biotikus bomláshoz hasonlóan a diuron fő bomlásterméke a 3,4-DCA, mely a hidrolízis és *N*-dealkilezési folyamatok következménye [18–21]. Ezzel szemben anaerob körülmények között 3-(3-klór-fenil)-1,1-dimetilkarbamidot mutattak ki, bár a folyamat enzimatiszus mechanizmusa még nem teljesen tisztázott [22] (2. ábra).



2. ábra: Diuron bomlása aerob és anaerob körülmények között.

A diuron és a bomlása során keletkező metabolitok toxicitását is vizsgálták. Az eredmények azt mutatták, hogy a keletkező metabolitok (különösen a 3,4-DCA) toxikusabb hatást fejthetnek ki az élő környezetre, mint maga a diuron [19]. Ennek egyik következménye, hogy a diuron felkerült az Európai Bizottság által veszélyesnek jelölt, elsőbbségi veszélyes anyagok [23], valamint az Amerikai Környezetvédelmi Ügynökség által kiadott, második számú, ivóvizet szennyező anyagok jelöltilistájára [24].

### Monuron

Hatásmechanizmusa a diuronéval megegyezik. Különbség azonban, hogy a mélyebb talajrétegekbe is eljuthat, mivel vízoldhatósága és ennek következtében mobilitása a talajban meghaladja a diuronét. E tulajdonsága miatt azonban a mélyebben gyökerező növényeket is

károsíthatja. A diuronhoz hasonlóan mezőgazdasági és nem mezőgazdasági területen is alkalmazott, perzisztens jellegű vegyület. Emellett fontos megjegyezni, hogy karcinogén hatása is ismert [25]. Az EU-ban 2005 novemberében tiltották be a használatát [26].

#### *Fenuron*

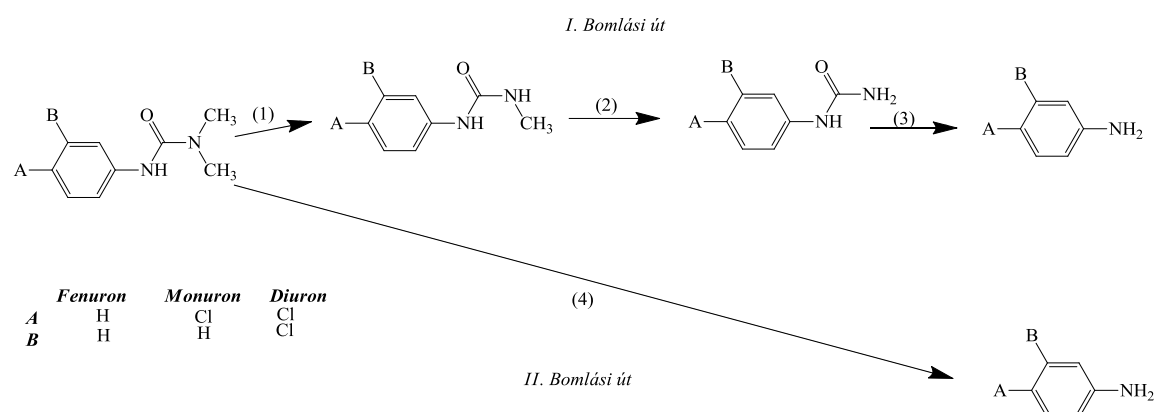
A három vegyület közül a fenuronról rendelkezünk a legkevesebb ismerettel. A másik két vizsgált vegyülethez hasonlóan a fotoszintézis gátlása révén fejti ki hatását. A fenuron a gabonatermesztés során gyakran használt szelektív gyomirtószer. Nem képes abszorbeálni a fényt 300 nm feletti tartományban, így a környezetbe bekerülve rendkívül nehezen bomlik el [27].

#### **2.1.5. A fenilkarbamid herbicidek lebontásának metabolizmusa, biodegradációs folyamatai és előfordulása**

A diuron, a monuron és a fenuron vegyületek az *N,N*-dimetilezett fenilkarbamidok közé tartoznak. Környezeti előfordulásukról, biodegradációjukról többnyire csak a diuron esetén lehet utalásokat találni az irodalomban. Biodegradációjuk, metabolizmusuk tárgyalása során nem részletezem az egyes vegyületeket, az általános jellemzőket emelem ki.

A vizsgált vegyületcsalád tagjai közül az *N,N*-dimetilezett szubsztituált fenilkarbamid herbicidek talajban lejátszódó metabolizmusa egy általánosított sémával jellemezhető [28–30]. A metabolikus út során a különböző fenilkarbamid vegyületek bomlása nagy hasonlóságot mutat: az *N,N*-dimetilezett szubsztituált fenilkarbamid vegyületek két, egymást követő *N*-dealkilezésen mennek keresztül [30–31]. Az *N*-dealkilezési reakciókat követően, a keletkező metabolit hidrolízise játszódik le, mely során anilin típusú vegyületek keletkeznek, ezt a lépést további bomlási folyamatok követik [32]. Diuron metabolizmusa során az anilin típusú metabolitnak a 3,4-DCA felel meg, melyről már az előző fejezetben is említést tettem. A talajban *Arthrobacter globiformis* és *Bacillus sphaericus* típusú baktériumtörzseket izoláltak, melyek képesek a vegyületcsalád közvetlen hidrolízisére anilin típusú vegyületekké, így a metabolizmus útjának első három lépése feleslegessé válik (3. ábra).

Ismeretes, hogy az anilin típusú metabolitok számos különböző forrás révén képesek bekerülni a környezetbe (pl.: festékek, műanyagok gyógyszerek), így nagy figyelmet fordítottak a hasonló vegyületek mikroorganizmusokkal történő metabolizmusának tanulmányozására is [33].



3. ábra: Az *N,N*-dimetilezett, szubsztituált fenilkarbamid vegyületek bomlása a talajban.

Általánosságban véve, az anilin típusú vegyületeket a mikroorganizmusok könnyen lebontják. Azonban, az aromás gyűrűhöz kapcsolódó szubsztituensek nagymértékben befolyásolják a bomlás hatékonyságát. A gyűrűhöz kapcsolódó nitro-csoportok vagy halogénatomok akadályozhatják, vagy késleltethetik a teljes mineralizációt. Az anilin metabolizmusa során oxidatív dezaminálás történik, majd a keletkező katechol gyűrűfelníylási reakciókon keresztül tovább bomlik [33]. Anoxikus körülmények között más folyamatok, mint a redukzív dezaminálás vagy dehalogenezés indukálhatják az anilin metabolitok bomlását [34].

Az előzőekben azt tárgyaltuk, hogy a fenilkarbamid herbicidek metabolikus folyamatai lejátszódnak a talajban lévő mikroorganizmusok hatására, melyek során anilin típusú vegyületek keletkeznek. E vegyületek a talajban előforduló legtoxikusabb vegyületek közé tartoznak [35].

A környezetvédelem szempontjából fontos kihangsúlyozni azt is, hogy a fenilkarbamid herbicidek  $\mu\text{g-ng dm}^{-3}$  koncentráció tartományban megtalálhatóak a környezetben. A legtöbb irodalmi adat a diuron környezeti előfordulására vonatkozik. A diuront különböző forrásokban mutatták ki: tavakban, folyókban, talajvízben [15, 36–38], tengeri vizekben és üledékekben [39], valamint városi és mezőgazdasági területekről begyűjtött esővízben [40].

Az előző fejezetben már ismertettem, hogy a diuron metabolizmusakor a talajban három metabolit keletkezik: a 3,4-DCA, a DCPU és a DCPMU. Ezek a metabolitok a diuronhoz hasonlóan megtalálhatóak a környezetben  $\mu\text{g-ng dm}^{-3}$  koncentráció tartományban [38, 41–42]. Ennek oka, hogy kevésbé mobilisak a környezetben a kiindulási vegyülethez képest. Ez a tulajdonság általánosan jellemzi a metabolitokat [43].

### 2.1.6. A diuron, monuron és fenuron vegyületek, illetve metabolitjaik toxicitása

A környezeti szennyezők tanulmányozása során ismernünk kell, hogy a szennyezőknek milyen hatása lehet az élőlényekre és a környezetre egyaránt. Ezek megállapítása céljából ökotoxikológiai tesztek alkalmaznak, melyek az egyes anyagok biológiai rendszerekre, vagy az egész ökoszisztémára gyakorolt hatását vizsgálják. E mérési módszerek segítségével tudjuk jellemezni az egyes anyagok és összetett minták toxicitását. A vizsgálatok során különböző trofikus szintekről származó tesztorganizmusokat alkalmaznak. A mérések időtartama szerint megkülönböztetünk akut (rövidtávú) és krónikus (hosszútávú) toxicitási tesztek.

Az egyedi vegyületek ökotoxikológiai jellemzésére gyakran az ún.  $EC_{50}$  (effective concentration) értéket használják, mely a mérési vagy vizsgálati pont 50%-os csökkenését okozza koncentrációban kifejezve. Ezt az értéket általában  $mg\ dm^{-3}$  egységben adják meg. Minél kisebb az érték, az adott anyag annál toxikusabb. A legtöbb toxicitási adatot diuronra közölték, de az irodalomban találhatunk eredményeket monuronra, fenuronra és még a 3,4-DCA-ra is.

Elsősorban, *Vibrio fischeri* mélytengeri baktériumtörzzsel végzett biolumineszcenciás gátlási teszttel végeztek kísérleteket, de különböző algateszteket is használtak mind a négy vegyületre. A tesztekkel többnyire a rövidtávú toxicitást vizsgálták. Az irodalomban meghatározott toxicitási értékeket a 2. táblázatban foglaltam össze. A táblázatban használt inkubációs idő a kitételi idő hosszát jelenti.

2. táblázat: Fenuronra, monuronra, diuronra és 3,4-DCA-ra kapott irodalmi  $EC_{50}$  értékek különböző tesztorganizmusokra.

Vegyület neve	$EC_{50}$ ( $mg\ dm^{-3}$ )	Tesztorganizmus	Inkubációs idő	Irodalmi hivatkozások
<b>Fenuron</b>	757	<i>Vibrio fischeri</i>	15 perc	[44]
	12	<i>Vibrio fischeri</i>	15 perc	[45]
	922	<i>Vibrio fischeri</i>	15 perc	[46]
	2	<i>Chlorococcum sp.</i>	90 perc	[47]
	1,2	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	90 perc	[47]
	1,2	<i>Isochrysis galbana</i>	90 perc	[47]
	1,2	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	90 perc	[47]
<b>Monuron</b>	11	<i>Vibrio fischeri</i>	15 perc	[45]
	8	<i>Vibrio fischeri</i>	15 perc	[48]
	67,1	<i>Vibrio fischeri</i>	15 perc	[44]
	119	<i>Vibrio fischeri</i>	15 perc	[46]
	0,1	<i>Chlorococcum sp.</i>	90 perc	[47]
	0,09	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	90 perc	[47]

	0,1	<i>Isochrysis galbana</i>	90 perc	[47]
	0,09	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	90 perc	[47]
<b>Diuron</b>	8	<i>Vibrio fischeri</i>	15 perc	[45]
	22	<i>Vibrio fischeri</i>	15 perc	[49]
	58	<i>Vibrio fischeri</i>	15 perc	[50]
	68	<i>Vibrio fischeri</i>	15 perc	[20]
	86	<i>Vibrio fischeri</i>	15 perc	[51]
	54,3	<i>Vibrio fischeri</i>	15 perc	[44]
	62,7	<i>Vibrio fischeri</i>	15 perc	[46]
	0,02	<i>Chlorococcum sp.</i>	90 perc	[47]
	0,01	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	90 perc	[47]
	0,01	<i>Isochrysis galbana</i>	90 perc	[47]
	0,01	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	90 perc	[47]
<b>3,4-DCA</b>	1	<i>Vibrio fischeri</i>	15 perc	[45]
	1	<i>Vibrio fischeri</i>	15 perc	[50]
	5,1	<i>Tetrahymena pyriformis</i>	96 óra	[16]
	0,0031-0,0088	<i>Daphnia magna</i>	21 nap	[16]
	0,06	<i>Gammarus pulex</i>	24 óra	[16]
	< 0,07	<i>Baetis rohdani</i>	28 nap	[16]

Az ökotoxikológiai tesztek nagyon érzékeny módszerek: érzékenységük az alkalmazott tesztorganizmus és a vizsgált vegyület függvénye. Azonban, ugyanazon tesztorganizmussal végzett, egy adott vegyületre meghatározott  $EC_{50}$  értékek között is igen nagy szórás tapasztalható a fenuron, monuron és diuron esetében. Ennek ellenére a táblázatban összefoglalt vegyületek  $EC_{50}$  értékei alapján felállítható egy toxicitási sorrend a következők szerint: fenuron < monuron < diuron < 3,4-DCA. Az eredmények azt mutatják, hogy a diuron bomlása során keletkező termék toxikusabb, mint maga a kiindulási vegyület. Ez jellemző a legtöbb peszticid bomlására, így feltételezhető, hogy a monuron és fenuron bomlása során keletkező termékek is toxikusabbak lehetnek a kiindulási vegyületeknél.

## 2.2. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmazása

Az elmúlt néhány évtizedben a mikroszennyezők jelenléte a vízi környezetben globális környezeti problémává vált az egész világon. E mikroszennyezők közé tartoznak az antibiotikumok, a szteroid hormonok, az iparban alkalmazott vegyszerek, növényvédőszeres és számos további vegyület. E szennyezők kémiai jellegüktől függően elérhetik a felszíni és talajvizet is, egyes esetekben pedig az ivóvízrendszerbe is bekerülhetnek [52].

A hagyományos víz- és szennyvíztisztítás során mechanikai, biológiai és kémiai eljárások sorozatát alkalmazzák a vizekben előforduló szennyező anyagok eltávolítására. Azonban, ezek az eljárások elsősorban a vizekben lévő szilárd részecskék és olajcseppek eltávolítására, valamint a biológiai oxigénigény (BOI) csökkentésére alkalmasak. Az erősen toxikus, perzisztens vegyületek eltávolítására új, fejlettebb módszerek kidolgozására van szükség [53]. Így kerültek előtérbe az AOP módszerek

Az AOP technikák kidolgozása több mint 40 éves múltra tekint vissza. Alapjuk, hogy a reakciók során erősen oxidáló tulajdonságú gyökök keletkeznek, melyek képesek a különböző, vizekben előforduló szerves szennyezők lebontására. Az így végbemenő oxidációs reakciók kezdeti lépései háromféle alapreakcióval mehetnek végbe: (i) közvetlen oxidációval (elektronátadás) (ii) hidrogén absztrakcióval vagy (iii) elektrofil addícióval a szerves molekulák kettős kötésein.

Az AOP módszereket kétféleképpen csoportosíthatjuk: egyrészt aszerint, hogy homogén vagy heterogén reakcióközegben játszódnak le; másrészt az alkalmazott energiaforrás alapján beszélhetünk fotokémiai és nem fotokémiai módszerekről. Az ismert AOP technikákat e szempontok szerint a 3. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat: A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások csoportosítása [53].

Nem fotokémiai	Fotokémiai
<i>Homogén rendszer</i>	
O <sub>3</sub> lúgos közegben (O <sub>3</sub> /HO <sup>-</sup> )	Vákuum-ultraibolya sugárzás (VUV)
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Fenton (Fe <sup>2+</sup> és Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	UV/O <sub>3</sub>
Elektrooxidáció	UV/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Nedves oxidáció	Foto-Fenton (Fe <sup>2+</sup> és Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Szuperkritikus nedves oxidáció	
Ultrahang	
γ- és gyorsított elektron radiolízis	
<i>Heterogén rendszer</i>	
Katalitikus nedves oxidáció	Heterogén fotokatalízis: ZnO/UV, SnO <sub>2</sub> /UV, TiO <sub>2</sub> /UV, TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV

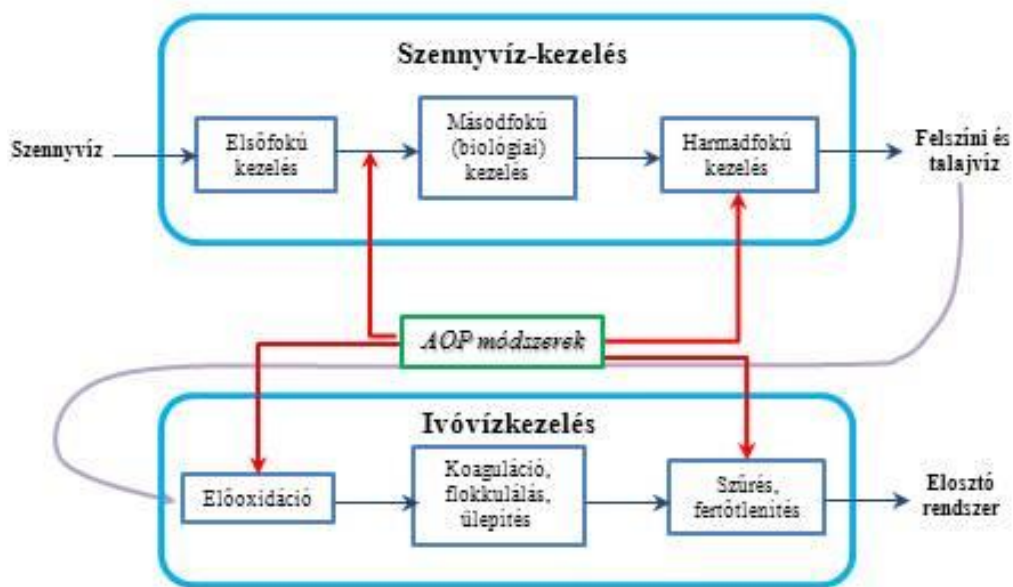
Bár a legtöbb AOP módszer alkalmazásakor elsősorban hidroxilgyökök (•OH) keletkezik, azonban az oxidációs folyamatokban más reaktív gyökök is részt vehetnek. A leggyakrabban alkalmazott AOP-kat és az egyes folyamatok során résztvevő reaktív gyököket a 4. táblázatban foglaltam össze.



4. táblázat: A leggyakrabban alkalmazott AOP módszerek és reaktív köztitermékei [54].

Módszer	Reaktív köztitermékek
Ózonos kezelés	$\cdot\text{OH}$ , $\text{HO}_2\cdot$ , $\text{HO}_3\cdot$ , $\text{O}_2^{\cdot-}$ , $\text{O}_3^{\cdot-}$
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\cdot\text{OH}$ , $\text{O}_2^{\cdot-}$ , $\text{O}_3^{\cdot-}$
Fenton eljárás: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\cdot\text{OH}$ , $\text{HO}_2\cdot$
Foto–Fenton eljárás	$\cdot\text{OH}$
UV/ $\text{O}_3$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ és UV/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\cdot\text{OH}$ , $\text{HO}_2\cdot$ , $\text{O}_2^{\cdot-}$ , $\text{O}_3^{\cdot-}$
V–UV ( $\lambda < 190 \text{ nm}$ )	$\cdot\text{OH}$ , $\text{H}\cdot$ , $\text{e}_{\text{aq}}^-$
Fotokatalízis: UV– Vis fény és fotokatalizátor alkalmazása	$\cdot\text{OH}$ , $\text{h}^+$ , $\text{O}_2^{\cdot-}$ , $\text{e}^-$ , $^1\text{O}_2$ , $\text{HO}_2\cdot$ , $\text{HOO}\cdot$
Ultrahang	$\cdot\text{OH}$ , $\text{H}\cdot$
$\gamma$ – és gyorsított elektron radiolízis	$\cdot\text{OH}$ , $\text{e}_{\text{aq}}^-$ , $\text{H}\cdot$

A gazdaságossági és környezetvédelmi szempontokat figyelembe véve, az AOP–k elsősorban elő– illetve utókezelésként illeszthetők a hagyományos víz– és szennyvízkezelési technológiákhoz (4. ábra). Előkezelés során az AOP–k képesek átalakítani a szennyvízben előforduló, erősen toxikus nyomnyi mennyiségű szennyezőket könnyebben biodegradálható vegyületekké. Ezt követően, a biológiai kezelés már hatékonynak bizonyulhat a még vizekben visszamaradó szennyező anyagok eltávolítására [55].



4. ábra: Az AOP módszerek lehetséges alkalmazása a víz– és szennyvízkezelésben [55].

Egyes AOP módszerek hátránya, hogy adalékanyagokat ( $\text{H}_2\text{O}_2$  és  $\text{O}_3$ , katalizátor) igényelnek, és azok növelik a költségeket [56]. Az AOP–k közé tartozó nagyenergiájú ionizáló sugárzás, vagy más néven radiolízis előnye más AOP technikákkal szemben, hogy

nincs szükség adalékanyagra az eljárás kivitelezése során: a víz radiolízisekor keletkező, nagy reaktivitású gyökök felelősek az oldatban bekövetkező kémiai átalakulásokért. A környezetben előforduló számos szerves szennyező lebontásához (pl.: halogénezett szénhidrogének, aromás szénhidrogének, klórbenzolok stb.) a radiolízis hatékony módszernek bizonyult [57].

### 2.3. Az ionizáló sugárzás

Az ionizáló sugárzás fő természetes forrásai közé tartoznak a kozmikus és a földkérgi eredetű sugárzás, melyet együttesen természetes háttérsugárzásnak is nevezünk. A kozmikus sugárzás–, melynek két forrása a világűr és a Nap – kölcsönhatásba lépve a légkör atomjaival kozmogén radionuklidok keletkeznek. A legfontosabb kozmogén radionuklidok a következők:  $^3\text{H}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{22}\text{Na}$  és  $^{36}\text{Cl}$ . A földkérgi eredetű radionuklidok (vagy más néven primordiális radionuklidok) felezési ideje a Föld korával összemérhető. Ezen ősi radionuklidok közé soroljuk a  $^{40}\text{K}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  és  $^{232}\text{Th}$  radioizotópokat, valamint az urán és a tórium bomlási sor elemeit is. Dozimetriai szempontból kiemelendő a bomlási sorok egyik jellegzetes leányeleme,  $^{222}\text{Rn}$ , amely a természetes háttérsugárzás több mint 50 %-ért felelős [58]. Ionizáló sugárzás keletkezhet még nukleáris láncreakciók, radioaktív ércek feldolgozása, műtrágyagyártás, gáz- és olaj kinyerése, valamint a nukleáris robbanások során is [59].

Az ionizáló sugárzás alkalmazásával az anyagok fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságai megváltoztathatók. Előnyük, hogy a sugárzás kémiai reakciókat vált ki bármilyen hőmérsékleten és fázisban, adalékanyag (pl.: katalizátor) hozzáadása nélkül. E tulajdonságait kihasználva az ionizáló sugárzás különböző területeken alkalmazható: modern gyógyászat, az anyagok módosítása (elsősorban polimerek), sterilizálás, élelmiszerek besugárzása, valamint környezetvédelmi felhasználása is ismert.

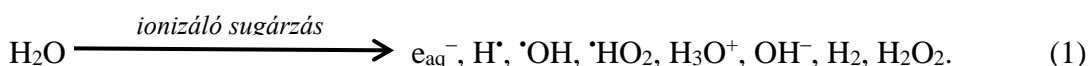
A gyógyászatban alkalmazott berendezések közül a röntgengépek, CT (komputertomográf) és PET (pozitron emissziós tomográf) készülékek, sugársebészeti eszközök (gammakés) és egyes gyógyászati eszközök fertőtlenítésére használatos berendezések az ionizáló sugárzás mesterséges forrásai. Továbbá, az UV lámpák is emittálhatnak ionizáló sugárzást. Ezek mellett fontos kiemelni, hogy az ionizáló sugárzás hatékony módszer bizonyos rosszindulatú daganatok, a csípő és térd ízületi gyulladások, a könyök- és sarokízület körüli gyulladások és a pajzsmirigy túlműködés kezelésére [59].

Az ionizáló sugárzás ipari alkalmazásaihoz  $\gamma$ -besugárzó berendezések és elektrongyorsítók állnak rendelkezésre. A legismertebb  $\gamma$ -sugárforrások közé tartoznak a  $^{60}\text{Co}$  és a  $^{137}\text{Cs}$ . Általában  $^{60}\text{Co}$ -izotópot alkalmaznak mind az ipari nagybesugárzóknak, mind a tudományos és egészségügyi célú besugárzóknak. A  $^{137}\text{Cs}$ -izotóp használata előnyösebb mobil besugárzó berendezéseknél sugárvédelmi szempontokból [60].

A környezetvédelemben elsősorban az ivóvíz- és szennyvíztisztításhoz alkalmaznak besugárzó berendezéseket [61]. Indiában  $^{60}\text{Co}$ -izotópot tartalmazó berendezéssel kezelt szennyvíz iszapból trágyát állítanak elő a mezőgazdaság számára [62]. Dél-Koreában a festégyárak és textilgyárak összegyűjtött szennyvizének tisztításához alkalmaznak elektrongyorsítót, mellyel naponta 10000 m<sup>3</sup> szennyvíz kezelését végzik [63]. Kínában már az 1970-es évek óta alkalmaznak az ionizáló sugárzás elvén működő berendezéseket az iparban. A szennyvíziszap, mely különböző baktériumokat, vírusokat és parazitákat tartalmaz, fertőtlenítése elengedhetetlen. Az eddigi kutatások az ionizáló sugárzás eredményességét mutatták fertőtlenítő eljárásként a szennyvíziszap kezelése során [64]. Továbbá, e technika alkalmazása a vizekben előforduló szennyezők mellett a levegőszennyezők eltávolítására is alkalmasnak bizonyult [65].

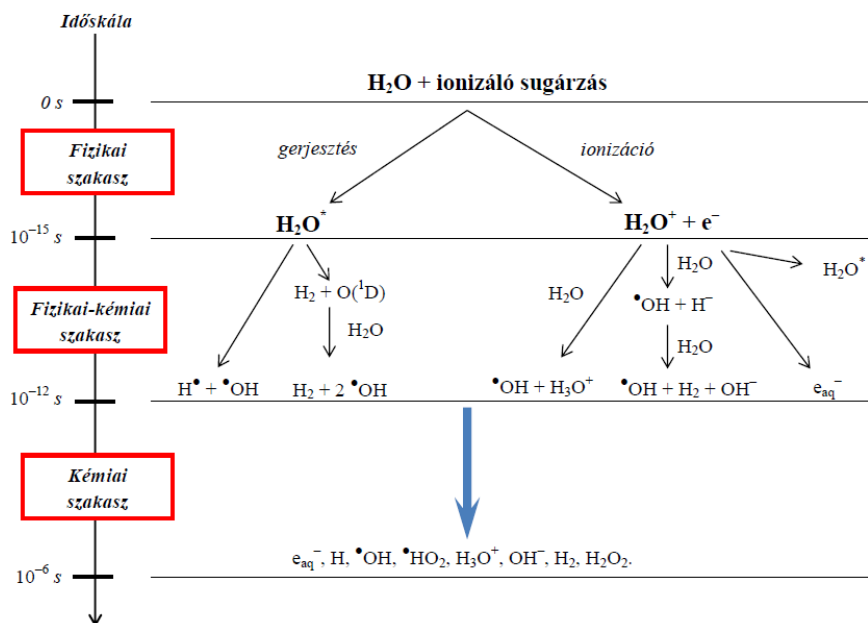
### 2.3.1. A sugárkémia elmélete és a víz radiolízise

A sugárkémia a nagyenergiájú ionizáló sugárzás kémiai hatásait vizsgáló tudományág, mely az 1890-es évek végén kezdett el kibontakozni. A sugárkémia tárgyalása során érdemes két jellegzetes tulajdonságot kiemelni: (i) az energia nem szelektív abszorpcióját, ezáltal híg vizes oldatok esetében ( $<0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) az energia túlnyomó részét a víz nyeli el; (ii) az energiaelhelyeződés térben viszonylag egymáshoz közel történik ún. spurokban, mely során gerjesztett állapotú molekulák és ionok keletkeznek [66]. Az eddigi kutatások révén legtöbb ismeretünk a víz és híg vizes oldatok radiolíziséhez kapcsolódik. A folyadékok radiolízisének tanulmányozásakor a víz sugárbomlása során bekövetkező folyamatokat kell először áttekinteni. A víz sugárkémiai átalakulása a következőkkel írható le (1):



Az elsődleges bomlási folyamatok három egymást követő szakasszal jellemezhetők az idő függvényében (5. ábra). A fizikai szakasz során ( $0-10^{-16} \text{ s}$ ) az ionizációs energia elnyelődik a vízben, melynek hatására gerjesztett és ionizált állapotú vízmolekulák

keletkeznek, attól függően, hogy az elektron – mellyel a sugárzás energiát közölt – eltávozik-e a molekulából, vagy nem. A kilöködött elektron energiája elegendő lehet további vízmolekulák gerjesztéséhez vagy ionizációjához. Ez a folyamat mindaddig tart, míg az elektron energiája csak az oldószer molekuláinak forgási és rezgési állapotának gerjesztéséhez elegendő. A fizikai szakasz végén gerjesztett, ionizált állapotú vízmolekulák, valamint az ionizáció során keletkező elektronok (ún. száraz elektronok) vannak jelen kisméretű klaszterekben, úgynevezett spurokban [67].



5. ábra: A víz radiolízise [68].

A fizikai-kémiai szakaszban (10<sup>-16</sup>–10<sup>-12</sup> s) különböző folyamatok játszódnak le: (i) ion–molekula reakció, (ii) disszociatív relaxáció, (iii) a gerjesztett állapotú molekula ionizációja, (iv) szolvatált/hidratált elektron kialakulása (az elektron termikus sebességre történő lassulása) [68]. A hidratáció során a vízmolekulák orientációja a töltött részecskék felé 10<sup>-11</sup> s nagyságrendű idő alatt megy végbe. Az így keletkezett elektront nevezzük hidratált elektronnak (e<sub>aq</sub><sup>-</sup>) [69].

Végül, a kémiai szakasz során (10<sup>-12</sup>–10<sup>-6</sup> s) a közttermékek elreagálnak egymással vagy az azokat körülvevő oldott anyag részecskéivel. Erős versengés alakul ki a részecskék „spurból” történő kidiffundálása, valamint az egymással lejátszódó reakciók (5. táblázat) között [60].

5. táblázat: A tiszta víz radiolízise során végbemenő folyamatok [60].

	Reakció	$k$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
R1	$e_{aq}^- + e_{aq}^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$0,55 \times 10^{10}$
R2	$e_{aq}^- + H_3O^+ \rightarrow H^\bullet + H_2O$	$2,3 \times 10^{10}$
R3	$e_{aq}^- + H_2O \rightarrow H^\bullet + OH^-$	$1,9 \times 10^1$
R4	$H^\bullet + \bullet OH \rightarrow H_2O$	$1,5 \times 10^{10}$
R5	$H^\bullet + H^\bullet \rightarrow H_2$	$7,8 \times 10^9$
R6	$\bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O_2$	$5,5 \times 10^9$
R7	$e_{aq}^- + \bullet OH \rightarrow OH^-$	$3 \times 10^{10}$
R8	$\bullet OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^\bullet$	$3 \times 10^7$
R9	$HO_2^\bullet \leftrightarrow O_2^{\bullet -} + H^+$	$pK_a = 4,8 \pm 0,1$
R10	$2 HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8,5 \times 10^5$

### 2.3.2. A lineáris energiaátadási tényező és a G-érték kapcsolata

Ahogy a kölcsönhatásoknál, úgy a sugárkémiai reakciók végkimenetele szempontjából is fontos jellemző az energiaátadás. Az energiaátadás valószínűségét elsősorban az energiát átadó, töltött részecske tulajdonságai határozzák meg, melynek értéke a részecskék sebességének négyzetével fordítottan, míg a töltésszámok négyzetével egyenesen arányos. A részecskék energia leadásának jellemzésére szolgáló mennyiség a lineáris energiaátadási tényező (LET, angolul: Linear Energy Transfer), mely erősen függ a közeg halmazállapotától, a sugárzás típusától és energiájától is. A LET értéke sugárzástípusonként különböző, ezért az egyes sugárzástípusokat két csoportba sorolhatjuk a LET értékeik alapján: nagy és kis LET értékű sugárzások. A nagy LET értékű sugárzások közé tartozik az  $\alpha$ - és a proton-sugárzás, míg a  $\beta$ -,  $\gamma$ -, foton-, gyorsított elektron és röntgen-sugárzást kis LET értékű sugárzásnak tekintik.

A másik fontos jellemző a sugárkémiai folyamatok leírására a G-érték, mely a hozamok mennyiségi jellemzésére szolgál. A  $G(x)$ -érték az 1 J sugárzási energia hatására képződő, bomló vagy átalakult molekulák, gyökök vagy egyéb részecskék (x) molban kifejezett mennyisége [60]:

$$G(x) = \frac{n(x)}{E} \text{ (mol J}^{-1}\text{)} \quad (2)$$

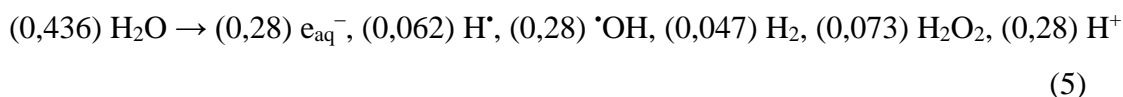
Az egyenletben az  $n(x)$  az anyagmennyiséget,  $E$  az elnyelt energiát fejezi ki. Ez az érték általában  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  nagyságrendű, ezért a mennyiséget leggyakrabban  $\mu\text{mol J}^{-1}$  egységben használják. A sugárkémiai kutatások kezdeti szakaszában ezt a jellemzőt 100 eV

energia hatására képződő, elbomlott vagy átalakuló molekulák számaként adták meg az irodalomban. A mértékegységek a (3–4) egyenlet szerint alakíthatók át:

$$1 \mu\text{mol J}^{-1} = 9,65 \text{ molekula } (100 \text{ eV})^{-1} \quad (3)$$

$$1 \text{ molekula } (100 \text{ eV})^{-1} = 0,1036 \mu\text{mol J}^{-1} \quad (4)$$

A tiszta víz radiolízisekor keletkező szabad gyökök reakciói kis LET értékű sugárzásokkal vizsgálhatók a legkönnyebben: folyamatos radiolízishez  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$ -sugárzás alkalmazható, míg nagy energiájú elektronsugarakkal impulzusradiolízis kísérleteket tudunk végezni. A keletkező gyökök és molekulák hozama fontos mennyiségi paraméter, melynek nagyságát a kísérleti körülmények határozzák meg. A víz radiolízise során keletkező termékek  $G$ -értékeit a (5) formula foglalja össze  $\mu\text{mol J}^{-1}$  egységben kis LET értékű sugárzás esetén. Az egyes gyökök és molekuláris termékek hozamainak megállapítására különböző gyökfogókat alkalmaznak. A zárójelben feltüntetett számok a keletkező gyökök és molekuláris termékek elsődleges hozamát fejezik ki a spur folyamatok befejeződése után,  $10^{-7}$  s időnél.



A tiszta víz radiolízisekor (kis LET értékű sugárzás esetén) stacionárius állapot kialakulása feltételezhető, melyben a hidrogén, az oxigén és a hidrogén-peroxid végtermékek kis koncentrációban vannak jelen. A köztitermékek koncentrációi is stacionárius állapot szerint alakulnak, az egymással versenyző gyökreakciók tanulmányozásához kompetíciós kinetikát alkalmaznak. Ennek példái a hidratált elektron reakciói a vízmolekulával, hidrogénionnal, hidrogénatommal, hidroxilgyökkel és másik hidratált elektronnal.

Kompetíciós kinetikát alkalmaznak levegővel vagy oxigénnel telített oldatokban is, melyben a hidratált elektron és hidrogénatom elreagál az oldott oxigénnel, így szuperoxid gyökanion ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) és protonált párja a perhidroxil gyök ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) keletkezik:



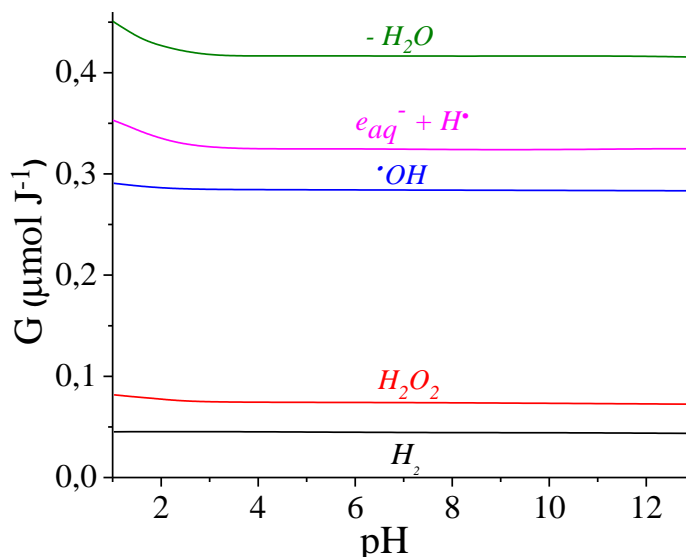
A keletkező gyököket és molekuláris termékeket csoportosíthatjuk redukáló és oxidáló tulajdonságuk alapján. A molekuláris hidrogén azonban viszonylag inert, így csak kis mértékben járul hozzá a további reakciókhoz. Az anyagmérleg a (8) egyenlet szerint írható fel:

$$\begin{aligned} G(-\text{H}_2\text{O}) &= 2 G(\text{H}_2) + G(\text{H}^\bullet) + G(\text{e}_{\text{aq}}^-) - G(\text{HO}_2^\bullet) \\ &= 2 G(\text{H}_2\text{O}_2) + G(^*\text{OH}) + G(\text{HO}_2^\bullet) \end{aligned} \quad (8)$$

A  $G(-\text{H}_2\text{O})$  a primer termékekké átalakult vízmolekulák nettó hozama, melynek mennyisége az anyagmérlegből meghatározható. Folyadék rendszerekben azonban ez nem feltétlenül a primer elbomlott vízmolekulák mennyiségével egyenlő, mivel rekombinációs folyamatok is lejátszódhatnak még a spurból történő kidiffundálás előtt [68].

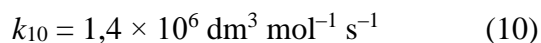
### 2.3.3. A pH hatása

A primer termékek sugárkémiai hozama pH-függő. A 6. ábra alapján megállapítható, hogy mind a keletkező gyökök, mind a termékek esetén a sugárkémiai hozam állandó pH 3 felett. Kis pH-n azonban a hidrogénion gyökfogóként viselkedik és befogja a hidratált elektront (R2), a reakcióban hidrogénatom keletkezik. A reakció során a hidratált elektron és hidrogénatom (redukáló gyökök) együttes hozama ( $G(\text{e}_{\text{aq}}^-) + G(\text{H}^\bullet)$ ) megnő. A hidrogénatom diffúziós állandója nagy ( $D_{\text{H}^\bullet} = (7,0 \pm 1,5) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [70]. A vízmolekulák visszaalakulását két folyamat gátolja. Egyrészt nagy hidrogénion-koncentráció esetén a hidratált elektron befogása a spurban is lejátszódik (R2), másrészt a hidroxilgyök reakciója hidratált elektronnal (R7) a hidrogénatommal való reakciójához képest nagyobb valószínűséggel bekövetkezik (R4). Ennek következménye, hogy a keletkező gyökök és termékek hozama savas oldatokban nagyobb, mint semleges és lúgos oldatokban. Kis pH-n a hidrogén-peroxid és hidroxilgyökök hozama is megnő a redukáló gyökökhöz hasonlóan az anyagegyensúly miatt.



6. ábra: A víz radiolízisekor keletkező gyökök és molekulák G-értékének változása a pH függvényében [67].

Lúgos körülmények között ( $\text{pH} > 11$ ) a primer gyökök hozamának mennyiségi értelmezése nem könnyű feladat. A hidroxilgyökök és hidroxidion között egyensúlyi folyamat játszódik le erősen lúgos közegben (9–10):



Az egyensúlyi folyamat alapján, a hidroxilgyökök koncentrációja csökken. Ilyen körülmények között  $\text{H}_2\text{O}_2$  is keletkezik az oxigén gyökanion dizmutációs folyamataiban, azonban ez a reakció jóval lassabban játszódik le a hidroxilgyökök dimerizációs folyamataihoz képest. Ennek megfelelően, a pH növelésével a perhidroxilgyökök és hidrogén-peroxid együttes hozama is lecsökken. Fontos megjegyezni, hogy a hidroxilgyökök konverziója csökkenti a rekombinációs folyamatok hatékonyságát a következő módon (11):



Ennek megfelelően, lúgos közegben a pH növelésével nő a hidroxilgyökök és oxigén gyökanion ( $G(\bullet\text{OH}) + G(\text{O}^{\bullet-})$ ), illetve a hidratált elektron és hidrogénatom együttes hozama ( $G(e_{aq}^-) + G(\text{H}^\bullet)$ ), míg a hidrogén-peroxid és perhidroxilgyökök együttes hozama csökken [71].

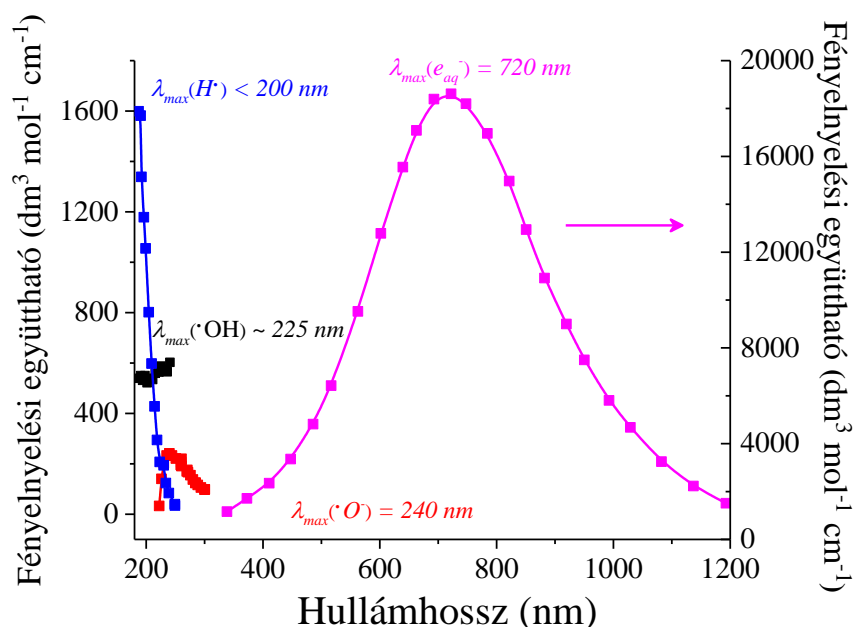


A perhidroxilgyök ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), mely a tiszta víz radiolízisének egyik mellékterméke, viszonylag nagy mennyiségben keletkezik oxigén vagy levegő jelenlétében. Disszociációja pH 4 felett játszódik le, ennek során szuperoxid gyökanion keletkezik, mely gyengén redukáló tulajdonságú gyök ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ).



### 2.3.4. A reaktív primer közttermékek jellemzése

Ebben a fejezetben a víz radiolízise során keletkező reaktív primer közttermékek főbb tulajdonságait és legfontosabb reakcióit tekintem át. A reaktív primer gyökök fényelnyelési színeképeit a 7. ábrán, tulajdonságait a 6. táblázatban foglaltam össze.



7. ábra: A víz radiolízise során keletkező reaktív intermedierek fényelnyelési színeképei [72].

6. táblázat: A reaktív primer közttermékek tulajdonságai [67].

Tulajdonság	$\text{e}_{\text{aq}}^-$	$\text{H}^\bullet$	$\text{OH}^\bullet$	$\text{O}^{\bullet-}$
Fényelnyelési maximum (nm)	720	<200	~225	240
Moláris fényelnyelési együttható ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	20000 (720 nm)	950 (200 nm)	500 (250 nm)	240 (240 nm)
Diffúziós együttható ( $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )	4,9	7	2,2	—
Redukciós potenciál vs. NHE (V)	–2,9	–2,3	1,9	1,8
$\text{p}K_a$	—	9,6	11,9	—

### *Hidratált elektron ( $e_{aq}^-$ )*

A hidratált elektron a víz ionizációja során keletkező, feleslegben maradt elektronok solvatációjával jön létre. A hidratált elektron felfedezése Weyl [73] nevéhez kapcsolódik, de létezéséről és tulajdonságairól először csak 1953-ben publikáltak. A „hidratált elektron” elnevezést Platzman alkalmazta az elektron solvatációjának leírására [74].

A hidratált elektron egy egyszeresen töltött negatív ionként viselkedik és mérete a  $\Gamma^-$  ionéhoz hasonló. Intenzív fényelnyelési sávval rendelkezik a látható (Vis) tartományban ( $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ ), ezért a kinetikai spektroszkópiával kombinált impulzusradiolízis megfelelő módszer a hidratált elektron reakcióinak tanulmányozására.

Standard redukciós potenciálja alapján ( $E^0(aq/e_{aq}^-) = -2,9 \text{ V}$ ) az erősen redukáló tulajdonságú részecskék közé tartozik, ennek megfelelően a hidratált elektron reakcióba léphet minden olyan anyaggal, melynek standard redukciós potenciálja pozitívabb a hidratált elektronéhoz képest. Reakciója egyelektronos elektrontranszferként írható fel (13):



Azonban, néhány esetben, az elektron addukt ( $S^{n-1}$ ) disszociálhat (disszociatív elektron befogás). A hidratált elektron reakcióira jellemző sebességi együttható értéke  $10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  és  $10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (diffúzió–kontrollált határ) közé esik. A reakció aktiválási energiája azonban kicsi, értéke 6–30 kJ (az esetek többségében ~15 kJ). A hidratált elektron reakcióinak összehasonlításával feltételezhető, hogy a reakciósebességi együttható nagyságrendjét erősen befolyásolja az aktiváció entrópiája, továbbá az akceptor molekulák üres pályáinak elérhetősége is. Ennek eredményeképp, a kis energiaszintű, betöltetlen molekulapályával rendelkező vegyületek (pl.: víz, egyszerű alkoholok, aminok, éterek) esetén a reakció nagyon lassú. A hidratált elektron reakciójának kinetikája a (14) egyenlettel írható le [75]:

$$\frac{1}{k_{\text{mért}}} = \frac{1}{k_{\text{diff}}} + \frac{1}{k_{\text{reakt}}} \quad (14),$$

melyben a  $k_{\text{mért}}$ , a  $k_{\text{diff}}$  és a  $k_{\text{reakt}}$  a kísérletileg megállapított, a diffúzió–kontrollált és az aktiváció–kontrollált sebességi együtthatókat jelenti. Ha a reakció sebessége diffúzió–kontrollált ( $k_{\text{reakt}} \gg k_{\text{diff}}$ ), a sebesség meghatározó lépése a diffúzió. Ez jellemzi a kis aktiválási energiájú reakciókat [67].

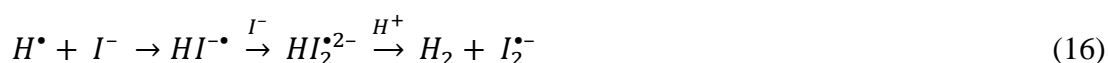
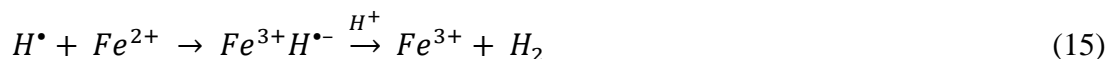
Az oxóniumion ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) a hidratált elektronnal szemben gyökfogóként viselkedik savas közegben és e reakcióval a hidratált elektron hidrogénatommá alakítható át (R2). A hidratált elektron és szerves molekulák közötti reakciókban a hidratált elektron nukleofilként viselkedik. Az aromás gyűrűhöz kapcsolódó vagy kettős kötés közelében elhelyezkedő elektronszívó szubsztituensek (pl.  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$ ) jelentősen növelhetik a reakciók sebességét. Az aromás vegyületek közül a benzol, fenol és anilin reakcióit kis reakciósebesség jellemzi. Ezzel szemben, a benzoesav, valamint a halogénezett és nitro-csoportot tartalmazó vegyületek reakciósebessége a diffúzió-kontrollált határ felé közelít [69].

### *Hidrogénatom ( $\text{H}^\bullet$ )*

A hidrogénatom a reaktív primer közti termékek közül a redukáló tulajdonságú részecskék csoportjába tartozik. A hidratált elektron konjugált párja,  $\text{pK}_a$  értéke (5. táblázat) alapján a gyenge savak közé soroljuk. Semleges és lúgos oldatokban kevés szerepe van, savas oldatokban azonban a fő redukáló részecske.

A hidrogénatom tulajdonságai és reakciói kevésbé ismertek, mivel UV tartományban gyengén abszorbeál. Ennek ellenére a hidrogénatom sebességi együtthatójának közvetett meghatározása impulzusradiolízis és kompetíciós technika együttes alkalmazásával megoldható.

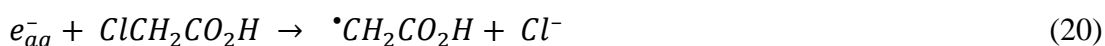
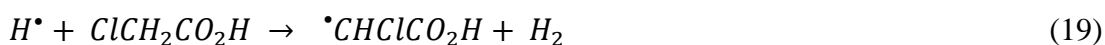
Redukciós hatékonysága nem sokkal tér el a hidratált elektrontól, ennek ellenére teljesen más folyamatok játszódnak le a hidrogénatommal. Redukciós potenciálja alapján, redukálhatja a pozitívabb potenciálértékkel rendelkező ionokat, azonban reakciói kisebb reakciósebességgel játszódnak le a hidratált elektronnal képest. Egyes esetekben, savas közegben hidrid intermedierek keletkezésén keresztül oxidálószerként is viselkedhet (15–16). A hidrid átmeneti termékek keletkezését impulzusradiolízis kísérletekkel igazolták [76–77] A  $\text{Fe}^{3+}\text{H}^\bullet$  keletkezését vas(II)–perklorát vizes oldatában vizsgálták oxigénmentes közegben, mely 320 és 370 nm között rendelkezik elnyeléssel. A  $\text{HI}_2^{\bullet 2-}$  jelenlétét kálium-jodid oldatban vizsgálták  $\text{O}_2$  telített közegben.



Telített szerves vegyületek esetén hidrogén–absztrakció, telítetlen vegyületeknél addíció történik (hasonlóan a hidroxilgyök reakcióihoz) (17–18):



Az absztrakcióval molekuláris hidrogén keletkezik, ennek megfelelően ez a módszer alkalmas a hidrogénatom és hidratált elektron hozamának elkülönítésére, melyet a klórecetsav példája megfelelően szemléltet (19–20):



#### *Hidroxilgyök ( $\bullet OH$ )*

A víz radiolízise során keletkező hidroxilgyök az egyetlen erősen oxidáló tulajdonságú köztitermék. Standard redukciós potenciálja savas oldatban 2,7 V, míg semleges oldatban 1,8 V. A hidroxilgyök reakciója szerves anionokkal és kis vegyértékű fémionokkal gyakran egy egyszerű elektrontranszfer folyamattal írható le egylépéses reakcióként (21):



melyben  $n$  az ion pozitív töltését fejezi ki. Ez a reakció azonban igen kis valószínűséggel játszódik le az oldószer nagy átrendeződési energiája miatt. Az elektrontranszfer helyett intermedier addukt képződhet, mely megfigyelhető halogenidionok, valamint pszeudo-halogenidionok esetében is (22):



A hidroxilgyök anionokkal történő reakciójakor (beleértve a negatív töltésű fémkomplexeket) a reakciósebességi együttható értéke a diffúziós sebességi együttható értékét közelíti meg.

Erősen lúgos közegben átalakul konjugált bázisává (9–10), melyben az átalakulás sebességi együtthatója  $1,2 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a visszaalakulás sebességi együtthatója  $10^8 \text{ s}^{-1}$  nagyságrendű,  $pK_a$  értéke 11,9. Ekképpen, egyensúly alakul ki a  $\bullet OH$  és  $\bullet O^{-}$  között,

amennyiben  $k[S] < 10^7 \text{ s}^{-1}$  a  $\cdot\text{OH}$  reakciókra. A  $\cdot\text{OH}$ -höz képest, a  $\cdot\text{O}^-$  gyök sokkal lassabban reagál a különböző szerves anionokkal, reakciósebessége  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  és  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ionokkal különösen kicsi (a fent említett gyökök gyorsan elreagálnak a  $\cdot\text{OH}$ -kel).

A szerves molekulákkal elreagálva, a  $\cdot\text{OH}$  elektrofilként, míg a  $\cdot\text{O}^-$  nukleofilként viselkedik. Ennek megfelelően, a  $\cdot\text{OH}$  könnyen addicionál a telítetlen kötésekre és az aromás gyűrűre is a hidrogénatomhoz hasonlóan, míg a  $\cdot\text{O}^-$  gyök kevésbé képes erre. A gyök mindkét formájában képes hidrogénatomot elvonni a C–H kötéstől, ennek eredményeképpen különböző termékek keletkeznek semleges és lúgos oldatokban:



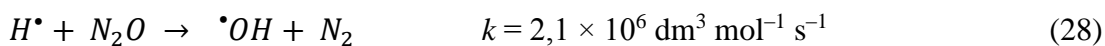
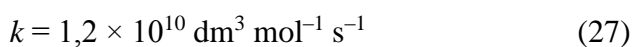
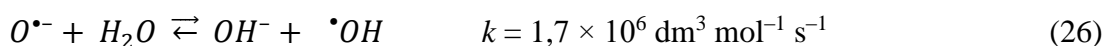
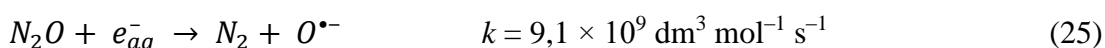
A toluol példáján [78–79] jól látható, hogy a  $\cdot\text{OH}$  szívesebben addicionálódik az aromás gyűrűre, míg a  $\cdot\text{O}^-$  hatására H-absztrakció megy végbe az alifás oldalláncon (23–24). A C–H kötéstől történő H-absztrakció esetén a  $\cdot\text{OH}$  sokkal reaktívabb és kevésbé szelektív, mint a hidrogénatom. Ennek oka, hogy a H–OH kötés keletkezése  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$  energiával exotermebb folyamat, mint a H–H kötés kialakulása.

### 2.3.5. Másodlagos (szekunder) gyökök keletkezése

Tiszta víz radiolízisekor az oxidáló és redukáló tulajdonságú primer gyökök egy időben keletkeznek nagyjából azonos mennyiségben. Megfelelő adalékanyagok (gyökfogók) hozzáadásával az egyes gyökök átalakíthatóak úgynevezett szekunder gyökökké és így könnyebben tanulmányozhatóak az egyedi gyökreakciók.

#### *Oxidáló körülmények*

A hidroxilgyök vizsgálata során  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal ( $c(\text{N}_2\text{O}) = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) telítjük az oldatot. Mind a  $e_{aq}^-$ , mind a  $\text{H}^\cdot$  átalakíthatók hidroxilgyökké (25–29):

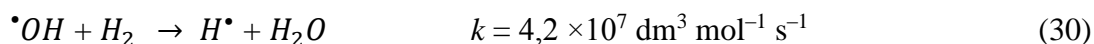


Mivel a (28) kis reakciósebességgel játszódik le, így a gyökök közel 10 %-a  $H^\bullet$  formájában visszamarad a vizes oldatokban, mely kémiai szempontból általában elhanyagolhatónak tekinthető.

Savas közegben ( $pH < 3$ ) verseny alakul ki a  $H^\bullet$  (R2) és a  $N_2O$  (25) reakciói között is a hidratált elektronért. Továbbá fontos kiemelni, hogy a (25) reakció során első lépésben oxigén gyökanion keletkezik elektronbefogással. Ennek eredményeképpen, amennyiben az oldott anyag (S) reakcióba lép az oxigénionnal, versengés fog kialakulni a protonálódási folyamat és az oldott anyaggal történő reakció között. Különböző termékek keletkeznek az oxigénion és hidroxilgyök eltérő jellege miatt.

### *Redukáló körülmények*

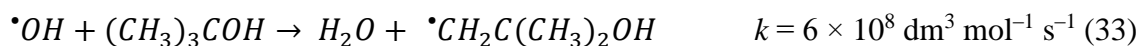
A redukáló körülmények biztosításakor elsősorban a hidratált elektron reakcióit tanulmányozzuk. A hidroxilgyök átalakítása hidrogén atommá, vagy hidratált elektronná a (29) és a (30) reakciókon keresztül lehetséges. Azonban a (30) reakció lassú, hiszen 100 bar hidrogénnyomás szükséges a reakció kellő mértékű lejátszódásához.



A redukáló körülmények biztosításának egyszerűbb módszere, hogy a reaktív primer gyököket átalakítjuk redukáló tulajdonságú szekunder gyökké megfelelő szerves anyagok hozzáadásával  $N_2O$  gázzal telített oldatban. Ennek egyik példája a karbonát gyökanion ( $CO_2^{\bullet-}$ ) keletkezése a (31) és (32) reakciókban:



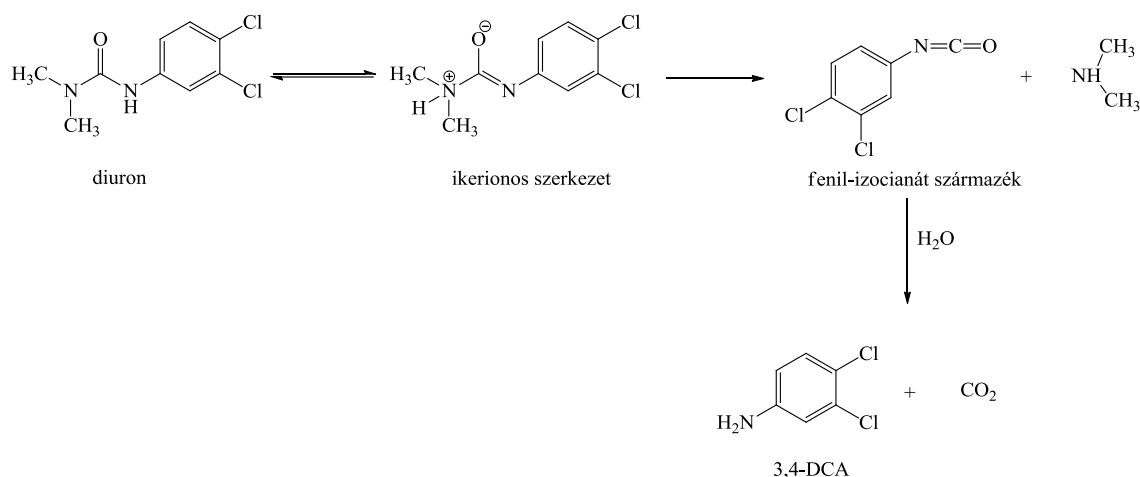
Redukáló körülmények kialakítására alkalmazhatóak egyszerű alkoholok is, mivel a hidroxilgyök és hidrogénatom reakciója is kedvezményezett alkoholokkal szemben. Továbbá, az alkoholok nagy előnye, hogy vízben jól oldódó vegyületek. Ezen belül, a hidratált elektron reakcióinak tanulmányozására 0,2–1 mol  $\text{dm}^{-3}$  *tert*-butanol alkalmazunk adalékanyagként (33). Ilyen körülmények között a hidratált elektron reakciói tanulmányozhatók. A reakció során nem redukáló tulajdonságú gyök keletkezik (2,2–dimetil–2–hidroxi–etil gyök), mely a legtöbb szerves vegyülettel nem lép reakcióba.



## 2.4. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmazása a fenilkarbamid herbicidek lebontására

A fenilkarbamid herbicidek alkalmazásakor nem elhanyagolható tény, hogy a környezetbe bekerülve hosszú élettartammal rendelkeznek: környezeti szennyezőként kimutathatóak a felszíni és talajvizekben egyaránt [15, 80–81]. A környezetvédelmi és ökonómiai vagy ökológiai megfontolásokat figyelembe véve, különböző vízkezelési eljárások alkalmazhatók a környezeti szennyezők eme csoportjára. Az irodalomban elsősorban a leggyakrabban alkalmazott AOP módszerek (pl.: UV–fotólízis, heterogén fotokatalízis különböző katalizátorokkal, Fenton reakció, foto–Fenton reakció stb.) hatékonyságát vizsgálták az egyes fenilkarbamid herbicidekre, de a kevésbé ismert AOP-k (pl: nedves oxidációs eljárás, hidrotermikus oxidáció, stb.) is előtérbe kerültek a vízkezelési eljárások fejlesztése során. Ebben a fejezetben a fenilkarbamid herbicidek lebontására alkalmazott AOP módszereket mutatom be.

A fenilkarbamid vegyületcsalád kémiai bomlásának egyik jellemző sajátossága, hogy többlépéses folyamat során ikerionos intermedier keletkezését követően izocianátok keletkezhetnek [82]. Salvestrini és munkatársai a diuron spontán kémiai bomlását vizsgálták a pH, a hőmérséklet (30–70 °C) és a puffer koncentrációja függvényében [17]. A pH hatását széles tartományban (pH: 1–13) vizsgálták, az alkalmazott foszfát–puffer koncentrációja 0,05 és 0,20 mol dm<sup>-3</sup> között változott. A kísérleteket vízfürdőben végezték el. Eredményeik igazolták a vegyületcsaládra jellemző bomlási sémát, mely szerint a sav–bázis katalízist követően (ikerionos szerkezet keletkezése) fenil–izocianát származék és dimetil–amin jönnek létre (8. ábra). A pH és a puffer mennyisége nagymértékben befolyásolta a reakciók lefutását. Kis katalizátor koncentrációnál, az ikerionos szerkezet átalakulása fenil–izocianát származékká, míg nagy katalizátor koncentrációnál az ikerionos szerkezet keletkezése válik sebességmeghatározóvá. A fenil–izocianát származék hidrolízise során 3,4–DCA keletkezik, mely az egyetlen, HPLC–vel kimutatható termék a reakcióban. Ennek az a magyarázata, hogy a hidrolízis nagy sebességgel játszódik le és a fenil–izocianát származékok folyadékkromatográfiás módszerekkel már nem észlelhetők.



8. ábra: Diuron kémiai átalakulása [17].

Az AOP technikák közül az UV–fotolízist elterjedten használják ipari és laboratóriumi körülmények között légterek és vizek fertőtlenítésére. A fotolízis hatékonyságát vizsgálták fenilkarbamid herbicidek lebontására [83–89], mely során fényforrásként napfényt és 254 nm hullámhosszúságú, kisnyomású higanygőzlámpát alkalmaztak. Diuron és monuron vizes oldataiban a fotolízis eredményességét TOC mérések alapján követték nyomon: csupán 8–10 % TOC–csökkenést tapasztaltak 3 órás kezelést követően [84–85]. Linuron, klórtoluron, diuron és izoproturon vizes oldataiban a fotolízis hatékonyságát vizsgálták, külön hangsúlyt fektetve a pH–és hőmérséklet–függésre, valamint az alkalmazott mátrixra [87–88]. pH–függést nem tapasztaltak a fent említett vegyületek bomlása során. Azonban, a hőmérséklet emelésével mindegyik vizsgált vegyület bomlási sebessége növelhető volt. Mátrixként ultratiszta vizet, ásványvizet, és két természetes vízforrást alkalmaztak. Az eredmények azt mutatták, hogy a bomlás ultratiszta vízben játszódik le a legnagyobb sebességgel. Ez arra vezethető vissza, hogy az ultratiszta víz nem tartalmaz szerves és szervetlen anyagokat a természetes vízforrásokkal ellentétben.

Kotzias és Korte tanulmányozta a fenilkarbamid vegyületek fotokémiáját [90], mely szerint a fenilkarbamid herbicidek napfény és UV fény hatására is bomlanak oxigén jelenlétében. Vizes közegben a fő bomlástermékek fenol típusú vegyületek. A halogénezett fenilkarbamid herbicidek (köztük a diuron és monuron) napfény indukált fotolízises lebontásakor bifetil típusú vegyületek keletkeznek csekély hozammal két herbicid molekula összekapcsolódásával [91].

A diuron, monuron és fenuron vegyületek fotodegradációját lézeres villanófény–fotolízissel és impulzusradiolízissel is vizsgálták [92]. Az impulzust követően gyökkationok, majd deprotonálódási reakciók hatására semleges gyökök keletkeznek. A gyökkationok



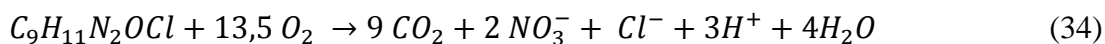
fényelnyelési sávjának batokrómmal eltolódása figyelhető meg az elektronszívó szubsztituensek számának növelésével.

Gyakran alkalmazott fertőtlenítési eljárás a víz- és szennyvízkezelésben az ózonos kezelés, mely az UV kezeléshez hasonlóan szintén az AOP technikák közé tartozik. Ózonozáskor az ózon gyökös bomlása játszódik le, mely során  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{HO}_2$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{O}_3$ ,  $\cdot\text{HO}_3$  gyökök keletkeznek. A gyökkoncentráció növelése érdekében az ózonos kezelés kombinálható UV fénnel vagy  $\text{H}_2\text{O}_2$  hozzáadásával. Mindhárom általam tanulmányozott vegyület bomlását vizsgálták ózonos kezeléssel [83]. A kezdeti átalakulási sebességi együtthatók értéke  $0,6 (\pm 0,02) - 10,6 (\pm 0,2) \times 10^8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  volt. A módszer fenuron esetén bizonyult a leghatékonyabbnak. Összefüggést mutattak ki az elektronszívó szubsztituensek száma és a módszer hatékonysága között, mely szerint a klóratomok számának növekedésével csökken a hatékonyság. Hasonló következtetésre jutottak  $\text{H}_2\text{O}_2$  és ózonos kezelés együttes alkalmazásával is halogénezett fenilkarbamid herbicidek lebontásakor [93].

A heterogén fotokatalízis is kedvelt technika a különböző környezeti szennyezők eltávolítására. Heterogén fotokatalízis során fotokatalizátort alkalmaznak, mely az esetek többségében titán-dioxid ( $\text{TiO}_2$ ), de a fenilkarbamid herbicidek lebontásának tanulmányozásához alkalmaztak már cink-oxidot ( $\text{ZnO}$ ) [94] és wolfram-oxidot is ( $\text{WO}_3$ ) [95]. Fényforrásként általában 300 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú xenonlámpát vagy kisnyomású higanygőzlámpát alkalmaznak [83, 96], de napfény indukált heterogén fotokatalízis hatékonyságát is vizsgálták fenilkarbamidok oldataiban [97–98]. Az eljárás lényege, hogy fény hatására egy elektron a félvezető vegyértéksávjából a vezetési sávba kerül, mely egy pozitív töltésű „hibahelyet” eredményez. A katalizátor felületén adszorbeálódott vízmolekulák kölcsönhatásba kerülve a pozitív töltésű hibahelyekkel  $\cdot\text{OH}$ -t eredményeznek, melyek hatására kémiai átalakulások következhetnek be. A fotokatalitikus átalakulás háromféle módon mehet végbe: (i) az oldallánc metil csoportjának oxidációjával, (ii) az aromás gyűrű hidroxileződésével, valamint (iii) deklórozási folyamatokkal [99].

Heterogén fotokatalízis alkalmazásakor vizsgálták a mineralizációs folyamatok lejátszódását klórtartalmú fenilkarbamidok vizes oldataiban [98, 100]. A mineralizáció során szén-dioxid ( $\text{CO}_2$ ), nitrácion ( $\text{NO}_3^-$ ) és kloridion ( $\text{Cl}^-$ ) képződik, melyet a (34) egyenlet fejez ki a monuron példáján szemléltetve. Az eredmények azt mutatták, hogy a deklórozási folyamat sokkal gyorsabban játszódik le, mint maga a mineralizáció. A kezdeti nitrogéntartalom mintegy 75 %-át mérték  $\text{NH}_4^+$  és  $\text{NO}_3^-$  formájában, mely alapján arra következtettek, hogy nitrogéntartalmú szerves vegyületek vannak jelen az oldatban vagy a

nitrogén N<sub>2</sub> formájában eltávozott az oldatból. A két szervesetlen iont kimutatták diuron lebontásakor is [98]. Hosszabb reakcióidőt követően, a bomlás során keletkező NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-k átalakultak NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ká. Teljes mineralizáció csak nagyon hosszú reakcióidő elteltével következik be (> 400 perc).



Fenuron heterogén fotokatalízises lebontásakor a pH hatását is tanulmányozták [94–95]. Az eredmények azt mutatták, hogy a közeg pH-jának jelentős hatása van a keletkező termékek eloszlására. Semleges közegben a hidroxilgyök támadása mind az aromás gyűrűn, mind pedig az oldallánc metil-csoportján is bekövetkezhet. Ezzel szemben savas közegben a fő reakció a metil-csoporton várható.

A heterogén fotokatalízis során alkalmazott katalizátorok (legtöbb esetben TiO<sub>2</sub>) fotokatalitikus aktivitása növelhető különböző adalékanyagok hozzáadásával, valamint a katalizátor módosításával. Adalékanyagként leggyakrabban ózont (O<sub>3</sub>) és nátrium-peroxi-diszulfátot (NaS<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) alkalmaztak fenilkarbamid herbicidek lebontására. Az oldott O<sub>3</sub> jelenléte növeli a keletkező <sup>•</sup>OH hozamát és csökkenti az elektron-lyuk rekombináció valószínűségét. E kombinált módszerrel vizsgálták diuron és izoproturon bomlását. A folyamat elsőrendű kinetikát követ és sebességhatározó lépése a <sup>•</sup>OH keletkezése a katalizátor felszínén [101]. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hozzáadásával a S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>-k reakcióba lépnek a fotokatalízis során létrejövő fotogenerált elektronokkal, így csökkentik az elektron-lyuk rekombináció lehetőségét. Ennek megfelelően nő a <sup>•</sup>OH mennyisége az oldatban. Összehasonlítva a heterogén fotokatalízissel (TiO<sub>2</sub>), e módszer nagyobb bomlási és mineralizációs sebességet eredményez diuron és izoproturon oldatokban [102].

A katalizátor módosításának egyik lehetősége a dópolás, melynek hatékonyságát diuron vizes oldatában vizsgálták platínával dópolt P25 TiO<sub>2</sub> katalizátor alkalmazásával [103]. Összehasonlítva az egyszerűbb P25 katalizátorral, négyszer nagyobb sebességi együtthatót mértek a módosított katalizátorral. Emellett, a katalízis során keletkező <sup>•</sup>OH koncentrációt is meghatározták: P25 esetében a <sup>•</sup>OH mennyisége nő a reakcióidő függvényében, mely egy bizonyos koncentráció elérését követően állandó marad. Ezzel szemben a Pt-TiO<sub>2</sub> katalizátornál folyamatos növekedést figyeltek meg a <sup>•</sup>OH koncentrációjára vonatkozóan. Másik módszer a nanokompozitok fejlesztése, mely során TiO<sub>2</sub>/Al-MCM-41 kompozitrendszer fotokatalitikus aktivitását vizsgálták izoproturon vizes oldatában [104]. A TOC csökkenés 70–80 %-os eléréséig a mineralizáció

gyorsan lejátszódik, majd ezt követően a mineralizáció sebessége lecsökkent, mely a bomlás során létrejövő alifás vegyületek jelenlétének tudható be.

Homogén fázisú katalízis a foto–Fenton reakció, mely során a szerves szennyezők vasionokkal katalizált hidrogén–peroxidos oxidációja játszódik le savas körülmények között UV fény jelenlétében. Diuron és monuron bomlását vizsgálták foto–Fenton reakcióval valamint a módszer hatékonyságát összehasonlították más AOP technikák hatékonyságával is [84, 89, 105]. A vas–ionok és  $\text{H}_2\text{O}_2$  mennyisége igen meghatározó, hiszen egy adott koncentráció felett inhibíciós hatásuk lehet a reakció hatékonyságára monuron és diuron bomlásakor [84, 89]. Az eljárás hatékonyabbnak bizonyult UV fotolízissel és  $\text{H}_2\text{O}_2$  fotolízissel szemben is. Ez azzal magyarázható, hogy mind a  $\text{Fe}^{3+}$ –ionok reakcióiban, mind a  $\text{H}_2\text{O}_2$  fotolízisekor  $\text{OH}^\bullet$ –k keletkeznek, melyek nagymértékben befolyásolják a reakció hatékonyságát. Heterogén fotokatalízissel szemben is a foto–Fenton kezelés bizonyult eredményesebbnek a reakciósebességek alapján [84,105].

A Fenton–reakciók másik fajtája az elektro–Fenton, melyben a  $^\bullet\text{OH}$  keletkezéséhez elektrokatalízist alkalmaznak.  $\text{H}_2\text{O}_2$  az oldott oxigén kételektronos redukciójakor keletkezik a katódon. Fenuron, monuron és diuron bomlása kapcsán is vizsgálták a módszer hatékonyságát. Emellett arra is fény derült, hogy a heterogén fotokatalízis során lejátszódó három lehetséges bomlási mechanizmussal az elektro–Fenton reakciók is jellemezhetőek. A foto–Fenton reakcióhoz hasonlóan az egyes bomlási folyamatok lejátszódásának sebessége jóval nagyobb a hagyományos Fenton–reakcióhoz képest. Továbbá, összefüggést állapítottak meg a reakciósebesség és az aromás gyűrűhöz kapcsolódó klóratomok száma között [106].

A Fenton–reakciókat biológiai kezeléssel is kombinálták, így nagyobb hatékonyságot tudtak elérni a diuron lebontásában mind a foto–Fenton, mind pedig a klasszikus Fenton–reakciók alkalmazásakor [107–108].

### 3. Célkitűzés

Az utóbbi években a környezetkutatók figyelme új és hatékonyabb víztisztítási technológiák kidolgozása felé irányult, hiszen a vizekbe bekerülő szerves szennyezők ártalmatlanítása a hagyományos vízkezelési eljárásokkal nem lehetséges. Az AOP módszerek alkalmazása ígéretesnek bizonyult e szennyezők eltávolítására.

A növényvédőszeres, ezenbelül a fenilkarbamid herbicidek lebonthatóságával kapcsolatban széles irodalommal rendelkezünk az AOP módszerek terén. A kísérletekben elsősorban fotokémiai úton működő AOP eljárásokat alkalmaztak, melyek célja főként a célvegyület eltűnésének nyomonkövetése, valamint a keletkező végtermékek elválasztása és azonosítása volt. A nagyenergiájú ionizáló sugárzás hatékonyságát bár már vizsgálták bizonyos fenilkarbamid herbicidek esetében, azonban további ismeretek szükségesek, hogy egy átfogóbb képet kapjunk a módszer alkalmazhatóságáról.

Az MTA EK EKBI Sugárkémiai Laboratórium környezetvédelmi kutatásaiba kapcsolódtam be, melyben fenilkarbamid herbicid hatóanyagok bomlási folyamatait tanulmányoztam. Munkám során a diuron, monuron és fenuron lebonthatóságát vizsgáltuk főként levegővel telített oldatokban. Jelen munka célja e három vegyület bomlási folyamatainak jellemzése a víz- és szennyvízanalitikában egyaránt használatos összegparaméterekkel, valamint a bomlási mechanizmus feltérképezése volt. A víz radiolízise során keletkező reaktív gyökök hatását egymástól elkülönítve is tanulmányoztuk.

A köztitermékek nyomonkövetésére impulzusradiolízis, a végtermékek vizsgálatára gamma radiolízis kísérleteket végzünk. Az impulzusradiolízis során tanulmányozzuk a keletkező átmeneti köztitermékek színeképét, valamint meghatározzuk az egyes reakciókat jellemző sebességi együttható értékeket. A reaktív gyökök hatását UV–Vis spektrofotometriával követjük nyomon a vizsgált oldatokban. Az oxidáció és mineralizáció jellemzésére kémiai oxigénigény, teljes szerves széntartalom és teljes nitrogéntartalom méréseket végzünk levegővel telített oldatokban. A klórtartalmú mintákban mérjük a felszabaduló kloridion- és a szervesen kötött klórtartalom változását a növekvő dózis függvényében. A bomlástermékek azonosítását tömegspektrométerrel összekapcsolt folyadékkromatográfiával végezzük. A kiindulási vegyületek és a keletkező végtermékek környezetre gyakorolt hatása is fontos tényező a bomlási folyamatok jellemzése kapcsán, ezért vizsgáljuk a kezelt minták toxicitásának és a víz radiolízise során keletkező  $\text{H}_2\text{O}_2$  mennyiségének alakulását is.

## 4. Felhasznált anyagok és kísérleti berendezések

### 4.1. Felhasznált anyagok

Laboratóriumi munkám során a vizsgált vegyületeket (diuron, monuron és fenuron; > 98–99 % tisztaságú) a Sigma–Aldrich Kft.-től rendeltük. A különböző reakciókörülmények biztosításához nátrium–formiátot és *terc*–butanolt (TBA) alkalmaztunk, melyeket a Fluka–tól és Reanal Laborvegyszer Kft.-től szereztünk be. Az impulzusradiolízis és ökotoxikológiai vizsgálatok során szükség volt az oldatok pH-jának állítására, ehhez nátrium–hidroxid (NaOH) és hidrogén–klorid (HCl) oldatokat készítettünk. A minták buborékoltatásához használt 2.5 tisztaságú oxigéngázt (O<sub>2</sub>) és 4.5 tisztaságú nitrogéngázt (N<sub>2</sub>) a Messer Hungarogáz Kft., a > 98 % tisztaságú dinitrogén–oxid (N<sub>2</sub>O) gázt a Linde Gáz Magyarország Zrt. forgalmazta. A kémiai oxigénigény (KOI) és a szervesen kötött klórtartalom (angolul: Adsorbable Organic Chloride = AOX) mérésekhez használt vegyszereket a 7. táblázatban foglaltam össze.

7. táblázat: A KOI és AOX mérésekhez használt vegyszerek.

Felhasznált anyagok	Gyártó	Minőség (%)
<b>KOI mérésekhez szükséges vegyületek</b>		
Kénsav	Molar Chemicals Kft.	96
Vas(II)–ammónium–szulfát	Molar Chemicals Kft.	≥ 98
Ezüst–szulfát	Molar Chemicals Kft.	99,5
Kálium–dikromát	Molar Chemicals Kft.	≥ 98
Higany(II)–szulfát	Molar Chemicals Kft.	≥ 99
Feroin indikátor	Reanal	
Kálium–hidrogén–ftalát	VWR International Kft.	99,5
<b>AOX mérésekhez szükséges vegyületek</b>		
Ecetsav	Spektrum 3D	99-100%
Salétromsav	Analyticals Carlo Erba	65%
Zselatin	Fluka	
Timol	VWR	
Timolkék	Sigma–Aldrich Kft.	
Metanol	Hipersolv Chromanorm	HPLC tisztaságú
Nátrium–nitrát	Sigma–Aldrich	> 99%
Aktív szén	Analytik Jena	

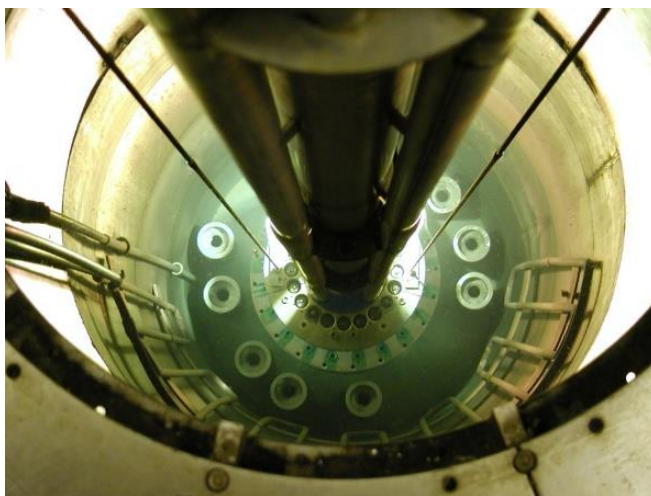
A folyadékkromatográfiás–tömegspektrometriás (HPLC–MS/MS) kísérletekhez eluensként HPLC tisztaságú metanolt és nagytisztaságú MQ vizet alkalmaztunk. A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–tartalom meghatározása fotometriás elven működő, Spectroquant<sup>®</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–teszt (Merck Kft.) segítségével történt, melyeket megismételtük folyadék–folyadék extrakciót (LLE) követően is. Extrahálószerként diklórmétánt (Reanal) alkalmaztunk. A toxicitási méréseket

megelőzően, a  $\text{H}_2\text{O}_2$  eltávolítására katalázt (Sigma–Aldrich Kft.) alkalmaztunk. A kataláz oldatot ( $1 \text{ g dm}^{-3}$ ) 50 mM foszfát pufferben készítettük el, a puffer készítésekor  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  és  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Reanal) állt rendelkezésünkre. Az elkészült kataláz oldatot hűtőben tároltuk.  $1 \text{ dm}^3$  oldathoz  $15 \text{ cm}^3$  kataláz oldatot adtunk, mely 30000–75000 enzimegységnek felelt meg. A dozimetriai mérésekhez használt kálium–tociánátot a Fluka, a klórbenzolt a Merck Kft. forgalmazta. Az oldatkészítéshez és az egyes mérésekhez nagy tisztaságú ioncserélt vizet alkalmaztunk, melyet az ELGA Option 4 típusú, valamint ADRONA SIA által gyártott, Crystal B30 HPLC típusú víztisztító berendezéssel állítottunk elő.

## 4.2. Kísérleti berendezések

### 4.2.1 $\gamma$ –radiolízis

A  $\gamma$ –radiolízis kísérleteket az Izotóp Intézet Kft. tulajdonában lévő SLL–01 típusjelzésű, panoráma típusú  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$ –sugárforrással végeztük (9. ábra). A sugárforrás üzemen kívül a padlószint alatt, egy vizesaknában helyezkedik el  $4 \times 4 \text{ m}^2$ –es alapterületen. A kísérleteket minden esetben szobahőmérsékleten végeztük. A besugárzás üvegedényben vagy üvegampullákban történt attól függően, hogy az egyes vizsgálatokhoz mennyi mintára volt szükségünk. Az egyedi reakciókörülmények biztosításához az ampullákban lévő oldatokat különböző gázokkal buborékolattuk ( $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  és  $\text{O}_2$ ), majd a telítést követően leforrasztottuk őket. Az ampullák ilyen formában kerültek a besugárzó egységbe. A levegővel telített oldatok ampulláit nem forrasztottuk le. Nagyobb mintamennyiség esetén folyamatosan levegővel telítettük a mintákat a besugárzással egyidejűleg.



9. ábra: Az Izotóp Intézet Kft  $\text{Co}^{60}$  besugárzója.

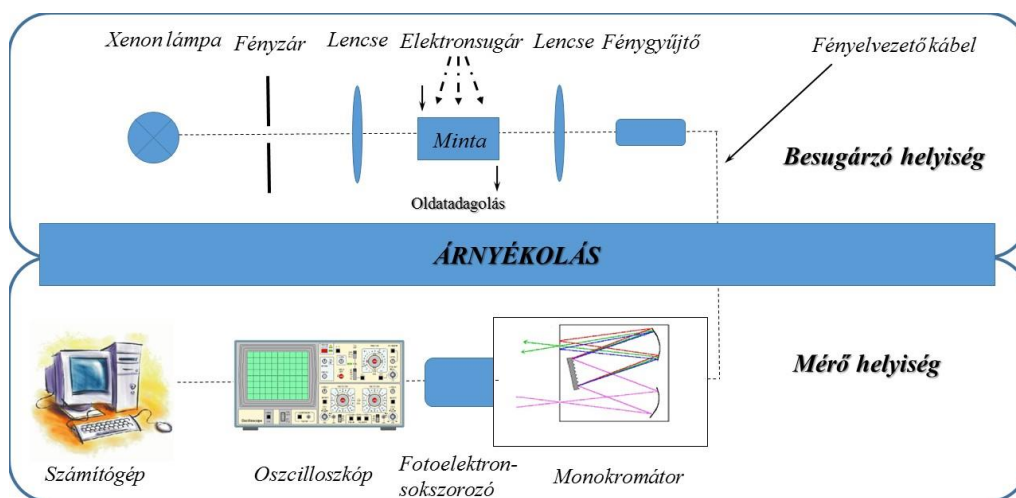
#### 4.2.2. Impulzusradiolízis

Az impulzusradiolízis a köztitermékek közvetlen megfigyelésére szolgáló kísérleti technika. A módszer alkalmazásakor rövid, ps– $\mu$ s időtartamú, néhány MeV energiájú felgyorsított elektronok lépnek reakcióba a vizsgált mintával, és az így keletkező köztitermékek vagy stabilis molekulák felépülését és/vagy lecsengését tudjuk nyomon követni az idő függvényében.

A méréseket a MTA EK EKBI Sugárkémiai Laboratórium által üzemeltetett, 4 MeV energiájú, 800 ns impulzusidejű felgyorsított elektronok generálására alkalmas nagyfrekvenciás lineáris elektrongyorsítóval (LINAC = Linear Accelerator) végeztük. Az optikai detektálás során fényelnyeléses technikát alkalmaztunk, melyet kinetikus spektrofotometriának vagy időfelbontásos spektroszkópiának is neveznek.

A kialakított mérőlaboratórium (10. ábra) két helyiségből áll. A besugárzó helyiségben található a minta átvilágításához szükséges fényforrás (mely esetünkben xenon-lámpa), a mintatartó, a leképezést biztosító lencsék, a fényzár (a minta jelentősebb fotolízisének és felmelegedésének elkerülésére), valamint az elektronok gyorsításához energiát biztosító magnetron. A monokromátor, a fotoelektronsokszorozó, az oszcilloszkóp, valamint a kiértékelést és vezérlést végző számítógép a mérőteremben helyezkedik el. A mérés során átfolyós rendszert alkalmazunk, hogy mindig besugárzatlan oldat kerüljön a mintatartóba. A mintát 500 cm<sup>3</sup> térfogatú üvegedénybe töltjük a mérés megkezdése előtt. Az edény egyedi kialakítása lehetővé teszi az oldat megfelelő gázzal történő átbuborékoltatását, valamint az átfolyós rendszer működését a mérés közben. A folyadék folyamatos áramlását perisztaltikus szivattyú biztosítja. A mérés során az elektrongyorsítóból érkező elektronok függőlegesen, míg a lámpa fénye az elektronok haladási irányára merőlegesen halad át a mintatartón, mely egy átfolyós kvarcküvetta 1 cm úthosszal. A monokromátor segítségével az analízáló fény hullámhosszát tudjuk változtatni, az oszcilloszkóp pedig a jel időbeli változásának nyomonkövetésére szolgál. A detektálás során a köztitermékek fényelnyelésének időfüggését regisztráljuk. Az adott időhöz tartozó fényelnyelés és a köztitermékek koncentrációja közötti összefüggést a Lambert–Beer törvény írja le. A módszer mérési hibahatára 5 és 10 % között mozog.

Az impulzusradiolízis alkalmazásával megállapíthatjuk az átmeneti köztitermékek színeképét, valamint az egyes reakciókat jellemző sebességi együtthatókat. A módszer előnye, hogy más AOP eljárásokkal ellentétben közvetlen módon határozza meg a sebességi együtthatókat.



10. ábra: Az impulzusradiolízis mérőegység elvi vázlata [60].

Az impulzusradiolízis kísérletek kivitelezésekor 5 nm–ként vettük fel az átmeneti köztitermékek színeképét a 300–500 nm hullámhossztartományban. Az átmeneti fényelnyelési színeképek alapján következtetéseket tudunk levonni a végbemenő reakciókról, a bomlás során keletkező köztitermékekről az egyes vegyületekre vonatkozóan. A fényelnyelés időfüggése alapján a reakciók sebességi együtthatóit is meg tudtuk határozni. Elsősorban az átmeneti köztitermékek felépülését vizsgáltuk, így az időfüggés görbéket rövid idővel regisztráltuk. A színeképek felvételénél 5, míg a kinetikai mérésekkor 10 párhuzamos mérés eredményeit átlagoltuk a jobb jel/zaj viszony elérése érdekében.

Az impulzusszerű energiaelnyelés hatására reakciók játszódhatnak le a vizsgált molekula és a köztitermékek között. A köztitermék lehet  $\cdot\text{OH}$  vagy  $e_{\text{aq}}^-$ , aszerint, hogy milyen közegben végezzük a kísérleteket. A reakciókat mindkét esetben másodrendű sebességi együttható jellemzi és a (35) egyenlettel fejezhetők ki:

$$\frac{d[R^*]}{t} = -k' \times [R^*] = -k \times [M] \times [R^*] \quad (35),$$

ahol  $k$  a másodrendű sebességi együtthatót,  $[R^*]$  a köztitermék és  $[M]$  a vizsgált molekula koncentrációját jelenti. A vizsgált molekula koncentrációja feltételezhetően nagyságrendekkel nagyobb a köztitermékénél, így a reakció során  $[M]$  gyakorlatilag állandó marad. Ennek megfelelően a másodrendű reakció pszeudo–elsőrendűvé egyszerűsödik. Az egyenlet integrálásával és a Lambert–Beer törvény együttes alkalmazásával a (36–37) összefüggések írhatók fel:



$$\frac{A^*}{A_0^*} = e^{-k' \times t} \quad (36)$$

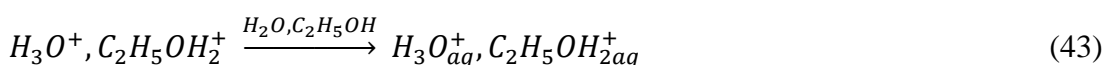
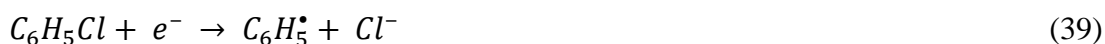
$$\ln A^* = \ln A_0^* - k' \times t \quad (37),$$

ahol  $A_0^*$  és  $A^*$  az impulzust követő 0 és  $t$  időpillanatban mért abszorbanca értékek. A kinetikai mérésekkor pszeudo–elsőrendű sebességi együtthatókat ( $k'$ ) határoztunk meg a kiindulási vegyület koncentrációjának függvényében. A pszeudo–elsőrendű sebességi együtthatók koncentrációfüggésére illesztett egyenes meredeksége adja a reakcióra jellemző másodrendű sebességi együttható értékét ( $k$ ).

#### 4.2.3. Dozimetria

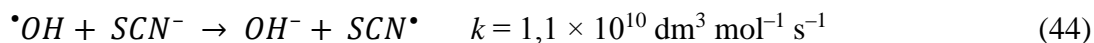
A dózis az anyagban elnyelt sugárzási energiát ( $E$ ) fejezi ki tömegegységre vonatkoztatva ( $m$ ). Mértékegysége  $J\ kg^{-1}$ , melyet Gray–nek is neveznek (Gy). A dózis pontos meghatározása különböző dozimetriai mérésekkel lehetséges. Vizsgálataink során eltérő dozimetriát kellett alkalmaznunk a  $\gamma$ –radiolízisnél és az impulzusradiolízisnél.

A  $\gamma$ –radiolízis kísérleteket megelőzően a dózis mérésére alkoholos klórbenzol dozimetriát alkalmaztunk, mely a kémiai doziméterek közé tartozik. A módszer lényege, hogy a levegővel telített klórbenzol és etanol oldatának besugárzásakor HCl képződik, melynek mennyisége arányos az elnyelt dózissal. A doziméteroldat összetétele: 24 térfogat% monoklórbenzol, 72 térfogat% etanol és 4 térfogat% víz. Az abszolút etanol gyakori szennyezői az aceton és a benzol, így 0,004–0,004 térfogat% mennyiségben acetont és benzolt is adhatunk a rendszerhez. A klórbenzol elektronbefogó tulajdonsága révén a „száraz” és „szolvatált” elektronokkal is reakcióba lép. A HCl disszociált formában van jelen az oldatban, keletkezése (38–43) egyenletek szerint történik:



A kiértékelést oszcillometriás módszerrel végeztük. A besugárzott klórbenzol-oldatot tartalmazó leforrasztott üvegampullát egy nagyfrekvenciájú oszcillátor rezgőkör kapacitív cellájának lemezei közé helyeztük. Az elnyelt dózist kalibrációs görbe alapján határoztuk meg. A módszer igen széles, 50 Gy–1 MGy terjedő dózistartományt lefed. Az oldat vezetőképességének hőmérsékletfüggése a kalibrációs görbe és a Nernst-egyenlet alkalmazásával korrigálható. A kloridionok hozama  $G(\text{Cl}^-) = 0,59 \mu\text{mol J}^{-1}$ , mely  $\sim 100 \text{ kGy}$  dózisig állandónak tekinthető [60, 109–110].

Az impulzusradiolízis vizsgálatokat megelőzően tiocianát–dozimétert alkalmaztunk, melyhez  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú kálium–tiocianát oldatra volt szükség. A mérés az impulzusradiolízis kísérletekben használt speciális üvegedényben történt.



A dozimetria során az oldatot levegővel telítettük. A felgyorsított elektronok hatására tiocianát–gyökanionok  $((\text{SCN})_2^{\bullet-})$  keletkeznek (45). A gyökök fényelnyelési együtthatója  $475 \text{ nm}$ -en  $7400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . A  $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$  keletkezése másodrendű sebességi együtthatóval jellemezhető, viszonylag lassú folyamat ( $3 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

A tiocianát–oldat által elnyelt dózis a (46) egyenlet alapján számítható:

$$D = \frac{\Delta A}{G_{(\text{SCN})_2^{\bullet-}} \times \varepsilon_{(475 \text{ nm})} \times \rho \times l} \quad (46),$$

melyben  $\Delta A$  a mért abszorbancianövekedést,  $G$ -érték és  $\varepsilon$  a  $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ -ra jellemző hozamot és fényelnyelési együtthatót,  $l$  az optikai úthosszt és  $\rho$  az oldat sűrűségét fejezi ki a megfelelő egységekben. A  $G_{\varepsilon(475 \text{ nm})}$   $2,6 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$ -nek felel meg [60, 111].

#### 4.2.4. Kémiai analízis

A  $\gamma$ -sugárzással kezelt minták minőségi és mennyiségi értékeléséhez különböző analitikai módszerekkel vizsgáltuk az egyes kiindulási vegyületek bomlási folyamatait. Elsősorban ún. összegparamétereket határoztunk meg, melyeket a különböző ivóvíz- és szennyvízkezelési technológiák során vezettek be vízminősítés céljából. Tanulmányoztuk az UV–Vis spektrumokat, mértük a KOI, az AOX, a toxicitás, valamint a teljes szerves szén- és nitrogéntartalom (TOC és TN) változását. Az összegparaméterek mellett vizsgáltuk a

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> és kloridion-tartalom változását, továbbá az HPLC–MS/MS és impulzusradiolízis vizsgálatok is igen fontosak voltak az egyes bomlási folyamatok feltérképezéséhez.

#### 4.2.4.1. UV–Vis spektrofotometria

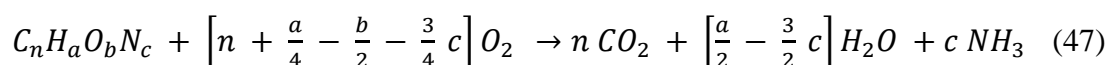
A kiindulási és  $\gamma$ -radiolízissel kezelt mintákat UV–Vis spektrofotometriával vizsgáltuk. Erre a célra JASCO 550 típusú, kétutas UV–Vis spektrofotométer állt rendelkezésünkre. A mérésekhez 1 cm úthosszúságú kvarcküvetát alkalmaztunk. A kiindulási vegyületekre felvett kalibrációs görbe alapján ellenőriztük az egyes vegyületek koncentrációját, melyre elsősorban a diuron oldódási problémái miatt volt szükség. A kalibráló oldatsorozat mérésekor felvett fényelnyelési színekpek maximumainak hullámhosszait, valamint az ehhez a hullámhosszhoz tartozó moláris fényelnyelési együtthatókat a 8. táblázatban foglaltam össze. A kezelt minták spektrofotometriás eredményei alapján következtetni tudtunk a kiindulási vegyület fokozatos eltűnésére, valamint a bomlás során keletkező, más aromás vegyületek jelenlétére és eltűnésére egyaránt.

8. táblázat: A kiindulási célvegyületek spektrumában a maximális fényelnyeléshez tartozó hullámhosszak, valamint ezen a hullámhosszon meghatározott moláris fényelnyelési együttható értékek.

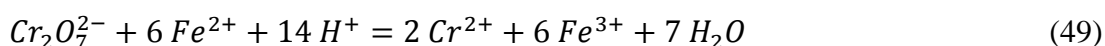
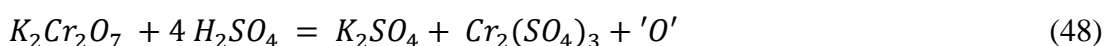
	Fenuron	Monuron	Diuron
Hullámhosszúság (nm)	238	245	248
Moláris fényelnyelési együttható (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	13100	16350	14300

#### 4.2.4.2. Kémiai oxigénigény

A KOI az egyik legelterjedtebben alkalmazott, szervesanyag-tartalom mérésére szolgáló jellemző, mely az egyes mintában lévő szerves komponensek oxidációjához szükséges oxigénmennyiséget adja meg. A KOI értékek meghatározását a MSZ ISO 6060: 1989 nemzetközi szabvány határozza meg. A KOI elméleti értékének számítása egy adott vegyületre a (47) egyenlet szerint történik:



A mérés elve, hogy a mintát erősen savas közegben ezüst katalizátor jelenlétében elroncsoljuk, mely során a szerves anyagok átalakulnak CO<sub>2</sub>-dá és vízzé. Az oxidálószer tömény kénsavban feloldott kálium–dikromát oldat, mely ezüst–nitrátot és higany(II)–szulfátot is tartalmaz a Cl<sup>–</sup>-k zavaró hatásának kiküszöbölésére. 2 órás forralás, majd hűtést követően a mintában visszamaradó kálium–dikromátot (oxidálószer) visszatitráljuk vas(II)–ammónium–szulfát mérőoldat segítségével. A mérés során a következő reakciók játszódnak le (48–49):



A kísérleti úton meghatározott eredmények eltérése az elméleti értéktől elsősorban az oxidáció mértékétől függ. A szerves vegyületek többségénél az oxidáció általában 90–100 %-os, így a mért értékek jó egyezést mutathatnak az elméleti értékekkel.

A KOI értékét általában mg dm<sup>–3</sup> egységben fejezik ki. A szabvány szerint a módszer 30–700 mg dm<sup>–3</sup> KOI értékű vizek esetében alkalmazható. Az általam vizsgált három vegyület vizsgálatakor azonban számolni kellett az oldhatósági problémákkal, így a szabványban meghatározott 10 cm<sup>3</sup> helyett 25 cm<sup>3</sup> mintamennyiséggel dolgoztam. A roncsolást Bethrotest TRS 200 rendszerrel végeztem el.

#### 4.2.4.3. Teljes szerves szén– és teljes nitrogéntartalom

A TOC meghatározása a mineralizáció mértékéről szolgáltat információt. A mérések kivitelezésekor Shimadzu TOC–L CSH/CSN készülék állt rendelkezésünkre. Nagyérzékenységű katalizátort alkalmaztunk, mivel ez volt alkalmas a kis koncentrációjú minták TOC–tartalmának meghatározására. A módszer a katalitikus oxidáció elvén működik és a folyamat 680 °C-on megy végbe. Az égetés során keletkező CO<sub>2</sub> mennyisége szóródásmentes infravörös detektorral (NDIR: Nondispersive Infrared Detector) mérhető. NPOC (non–purged organic carbon) üzemmódot mértünk, mely savazást és buborékoltatást alkalmaz a szerves szén eltávolítására. A folyamat során a nem kibuborékoltatható szerves széntartalmat határozzuk meg, mely a szerves széntartalom mennyiségével azonos. A TOC meghatározása mellett a TN változását is követtük. A TN–tartalom mérése ugyanezzel a berendezéssel történt. A módszer lényege, hogy katalitikus oxidáció következik be 720 °C-on, mely során a minta nitrogéntartalma átalakul nitrogén–monoxiddá. A nitrogén–monoxid meghatározása kemilumineszcenciás módszerrel történik.

A készülék széles méréstartománnyal rendelkezik, 0,1–700 mg dm<sup>-3</sup> koncentráció tartományban célszerű alkalmazni.

#### 4.2.4.4. Adszorbeálható szervesen kötött klórtartalom mérése

A felszíni vizek és szennyvizek vízminőségi értékelése szempontjából fontos összegparaméter az AOX is. A besugárzott, halogéntartalmú minták (monuron, diuron) AOX-tartalmának meghatározásához Analytik Jena által gyártott Multi X 2500 készülék és APU2 típusú automatikus minta előkészítő rendszer állt rendelkezésünkre. A műszer a vizes mintákban lévő szervesen kötött halogének, valamint az összes halogéntartalom meghatározására is alkalmas. A méréseket a Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén végeztük.

Az előkészítő egységben a minta aktív szénen adszorbeálódik. Az adszorpció kis kvarccsövekben játszódik le, melyekben két kvarcgyapot réteg között oszlatjuk el a megfelelő mennyiségű aktív szenet. Az egyes minták előkészítése két-két kvarccsőön keresztül történik. Az adszorbeáltatást követően NaNO<sub>3</sub> oldattal átmoszuk az oszlopokat a zavaró szervesetlen anyagok eltávolítása érdekében.

A következő lépésben az aktív szenet tartalmazó kvarccsöveket a kemencébe juttatjuk. Az elégetés oxigéndús gázáramban történik 950 °C-on. A nagy hőmérsékletű oxidáció során a következő folyamat játszódik le (50):



A pirolízis gázok szárítását követően a készülék mikrocoulometriás eljárással határozza meg az elektrolit cellába juttatott klórtartalmat. A folyamat során ezüst–klorid csapadék keletkezik (ecetsavas közeg), a szükséges Ag<sup>+</sup>-at elektrolitikusan állítjuk elő az ezüst anódból. A számítógépes program a Faraday törvény alapján határozza meg az egyes mintákban lévő klórtartalmat.

A módszer 1–100 µg klór mérésére alkalmas, az ajánlott mintatérfogat 50 cm<sup>3</sup>. Minden esetben szükség volt a minták hígítására. Ötszörös és tízszeres hígítást alkalmaztunk a monuront, illetve a diuront tartalmazó minták esetén.

#### 4.2.4.5. Kloridion-tartalom meghatározása szelektív ionelektróddal

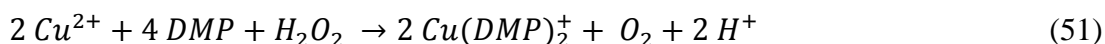
Az AOX mellett a Cl<sup>-</sup>-tartalom változását is vizsgáltuk klórtartalmú mintákban. A méréseket egy perfectION<sup>TM</sup> típusú kombinált Cl<sup>-</sup> szelektív elektród segítségével végeztük.

Első lépésben kalibrációt készítettünk az  $1000 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cl}^-$  standard oldatból, majd ezt követően a minták mérésére került sor. A kalibrációs pontokra illesztett egyenes alapján meghatároztuk az egyes minták  $\text{Cl}^-$ -tartalmát. Mind a minták, mind a kalibrációs pontok esetén hasonló ionerősséget kellett biztosítani.

#### 4.2.4.6. $\text{H}_2\text{O}_2$ meghatározása

A Spectroquant<sup>®</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$ -teszt (Merck teszt) egy gyorsan alkalmazható és hatékony fotometriás módszer a  $\text{H}_2\text{O}_2$ -tartalom pontos mennyiségének meghatározására. A teszt  $0,5 \times 10^{-3} - 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentráció tartományban alkalmazható, töményebb  $\text{H}_2\text{O}_2$  oldatok esetén hígítás szükséges.

A módszer alkalmazásakor  $\text{Cu(II)}$ -ionok és 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin (DMP) segítségével határoztuk meg a  $\text{H}_2\text{O}_2$  mennyiségét. Az (51) reakció szerint a  $\text{H}_2\text{O}_2$  redukálja a  $\text{Cu(II)}$ -t  $\text{Cu(I)}$ -ionná DMP jelenlétében [112], miközben élénk sárga színű, stabilis  $\text{Cu(DMP)}_2^+$  komplex keletkezik, melynek mennyisége fotometriásan mérhető [113].



A mérés során  $4 \text{ cm}^3$  mintához  $0,25-0,25 \text{ cm}^3$ -t adtunk  $\text{H}_2\text{O}_2$ -1 és  $\text{H}_2\text{O}_2$ -2 reagensből, összeráztuk az elegyet, majd 20 perc elteltével JASCO 550 spektrométerrel mértük az egyes minták fényelnyelését  $454,5 \text{ nm}$ -en. A minták töménysége miatt hígításra volt szükség: minden minta esetében elegendő volt a négyszeres hígítás. A mérések előtt a pH-t is ellenőriztük, mivel a teszt csak  $4-10 \text{ pH}$ -tartományban alkalmazható. A mérések mennyiségi értékelése szempontjából szükség volt kalibrációs egyenes felvételére is ( $0-0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}_2$ ), hogy meghatározzuk a keletkező komplexet jellemző moláris fényelnyelési együtthatót  $454,5 \text{ nm}$ -en ( $\epsilon_{454,5\text{nm}} = 16300 \pm 100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). A mért abszorbanciaértékek és a fényelnyelési együttható alapján határoztuk meg az egyes minták pontos  $\text{H}_2\text{O}_2$ -koncentrációját.

Az általunk vizsgált minták összetett rendszerek, ennek megfelelően különböző szerves molekulákat, bomlástermékeket és  $\text{H}_2\text{O}_2$ -t is tartalmazhatnak. Bár a Merck teszt kiválóan alkalmazható a  $\text{H}_2\text{O}_2$  mennyiségének meghatározására, bizonyos szerves molekulák jelenléte zavarhatja a mérés pontosságát. Ennek megfelelően, hogy ki tudjuk küszöbölni a mintában lévő szervesanyag-tartalom esetleges zavaró hatását, a mintáinkon LLE-t végeztünk. Extrahálószerként diklórmétánt alkalmaztunk  $5, 5$  és  $2 \text{ cm}^3$ -es

részletekkel. A mintamennyiség térfogata 10 cm<sup>3</sup> volt. Az extrakciót követően megismételtük a Merck tesztet a mintáinkon.

#### 4.2.4.7. Toxicitás

A toxicitási vizsgálatokhoz a lebontó szervezetek közé tartozó, *Vibrio fischeri* baktériumtörzset választottuk tesztorganizmusként, mely érzékenyen reagál a különböző környezeti szennyezők akut toxicitásának változására. Előnyei közé tartozik, hogy kis költségigényű, gyorsan elvégezhető és kis mintamennyiséggel alkalmazható laboratóriumi teszt [114]. A baktériumtesztet (LCK 491) a DIN EN ISO 11348–3 szabvány alapján végeztük HACH–LANGE Gmbh LUMISTox 300 luminométer segítségével (11. ábra), mely a baktérium lumineszcens fényintenzitását méri.



11. ábra: HACH–LANGE Gmbh LUMISTox 300 luminométer.

A *Vibrio fischeri* egy mélytengeri baktériumtörzs, ezáltal életben maradásához speciális körülmények szükségesek. Ennek megfelelően a mérések megkezdése előtt mintaelőkészítést kell végezni: a vizsgálandó mintákban 2 % NaCl koncentrációt és 7,5–8 körüli pH-értéket kell biztosítani. A liofilizált baktériumokat megfelelő regeneráló oldat segítségével reaktiváltuk, majd 15 °C-on termosztáltuk őket a mintákkal együtt. Ezt követően a baktérium lumineszcenciájának változását mértük a vizsgált minták jelenlétében 30 perces inkubációs idő elteltével.

#### 4.2.4.8. Folyadékkromatográfia–tömegspektrometria

Az HPLC–MS/MS egy kapcsolt műszeres analitikai technika, mely segítségével a vizsgált minták mennyiségi és minőségi értékelése kivitelezhető. A mérések során a

kiindulási vegyület és a keletkező termékek elválasztása történik, valamint az egyes termékek szerkezetéről is kaphatunk információt.



12. ábra: Agilent Technologies 6410 típusú, hármaskvadrupól HPLC–MS/MS berendezés.

A kiindulási és végtermékek elválasztása és azonosítása során egy Agilent Technologies 6410 típusú, hármaskvadrupól HPLC–MS/MS készülék állt rendelkezésünkre (12. ábra). Az elválasztáskor Kinetex gyártmányú, fenil–hexil oszlopot (Phenomenex, 100 mm × 2,1 mm × 2,6 μm), eluensként nagy tisztaságú ioncserélt vizet (A) és HPLC tisztaságú metanolt (B) alkalmaztunk 0,25 cm<sup>3</sup> perc<sup>-1</sup> áramlási sebességgel. A méréseket pozitív és negatív módban, valamint pásztázó (teljes ion szennelés, SCAN) és szelektívion figyelés (SIM) módban is elvégeztük electrospray ionizációs forrással (ESI). Az elválasztáskor használt paramétereket a 9. táblázatban foglaltam össze.

9. táblázat: A kromatográfiás elválasztás és az MS mérésekhez használt paraméterek az egyes vegyületekre vonatkozóan.

Vegyület neve	Elúció típusa	Eluens összetétel (%)		Mérési idő (perc)
		A	B	
Fenuron	izokratikus	85	15	15
Monuron	gradiens	0 perc: 15% B 4 perc: 15% B 14 perc: 50% B		25
Diuron	izokratikus	55	45	35



Az ionforrás paraméterei a következők voltak: szárítógáz hőmérséklete és áramlási sebessége 300 °C és 10 dm<sup>3</sup> perc<sup>-1</sup>, porlasztó gáz nyomása ~1,4 bar és 5000 V kapilláris feszültség. A monuront tartalmazó mintákban az ionforrás beállítások módosultak: a szárító gáz hőmérséklete és áramlási sebessége 325 °C és 12 dm<sup>3</sup> perc<sup>-1</sup> voltak.

## 5. Eredmények és értékelésük

Vizsgálataink során három fenilkarbamid herbicid (diuron, monuron és fenuron) nagyenergiájú ionizáló sugárzással iniciált bomlását vizsgáltuk híg vizes oldatban. A vegyületek közös tulajdonsága, hogy egy aromás gyűrűvel és egy karbamid oldallánccal rendelkeznek. Szerkezeti különbségük csupán az aromás gyűrűhöz kapcsolódó klóratomok számában mutatkozik. A klóratom elektronszívó tulajdonságú szubsztituens, mely nagymértékben befolyásolhatja az egyes reakciók sebességét.

Kísérleteinket  $(0,1-1) \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentráció tartományban végeztük. A célvegyületek oldódnak vízben, azonban a vízzoldhatóság csökken a klóratomok számának növekedésével. A diuron maximális vízzoldhatósága  $\sim 0,15 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Egyrészt a vízzoldhatósági problémák, másrészt a könnyebb összehasonlítás érdekében valamennyi analitikai mérést  $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációban is elvégeztük. Az oldódást folyamatos kevertetéssel segítettük elő. A diuron, monuron és fenuron vegyületek híg vizes oldatai szobahőmérsékleten stabilak [115].

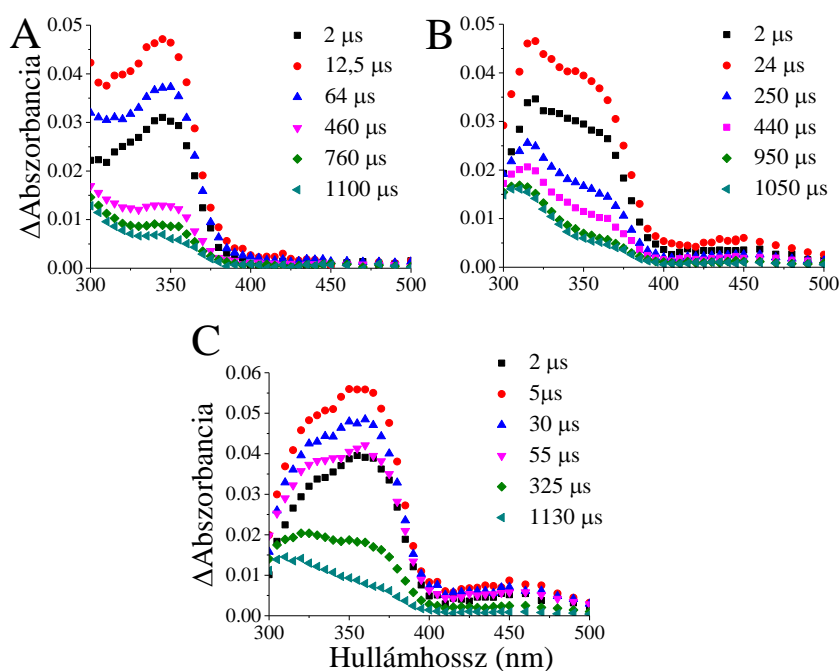
Az impulzusradiolízis, spektrofotometriás és  $\text{Cl}^-$ -tartalom mérések során különböző reakciókörülményeket alkalmaztunk, hogy vizsgálni tudjuk a víz radiolízise során keletkező reaktív köztitermékek reakcióit. A  $\cdot\text{OH}$  reakcióinak tanulmányozásához  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal ((25–27) egyenletek); a  $\cdot\text{OH}$  és a perhidroxilgyök/szuperoxid-gyökanion pár ( $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^-$ ) reakciói vizsgálatához ((6–7) egyenletek) levegővel telítettük az oldatokat a besugárzást megelőzően. A  $0,2-0,4 \text{ mol dm}^{-3}$  TBA-t tartalmazó,  $\text{N}_2$  gázzal buborékolgatott (oxigénmentesítés), ionizáló sugárzással kezelt mintákban ((33) egyenlet) a hidratált elektron ( $e_{\text{aq}}^-$ ) reakcióit tudtuk nyomon követni. A  $\text{N}_2$  gázzal telített oldatok besugárzásakor elsősorban a  $\cdot\text{OH}$  és  $e_{\text{aq}}^-$  reakcióit tanulmányoztuk. A ( $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^-$ ) reakcióinak megfigyelésekor nátrium-formiátot adagoltunk a mintához (oldatbeli koncentrációja  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ), majd  $\text{O}_2$  gázzal telítettük az oldatokat ((6–7), (31–32) egyenletek). Vizsgáltuk a  $\gamma$ -radiolízis hatására bekövetkező KOI, TOC, TN és AOX értékek változását levegővel telített mintákban. Továbbá, a bomlás során keletkező végtermékek szétválasztása és azonosítása is munkánk részét képezte.

A kutatások második felében az ionizáló sugárzás (és más AOP módszer) hatására keletkező  $\text{H}_2\text{O}_2$  és a toxicitás közötti kapcsolatot vizsgáltuk. Ennek megfelelően célunk volt a kezelt minták  $\text{H}_2\text{O}_2$ -tartalmának meghatározása (Merk test), valamint annak eltávolítása is. A  $\text{H}_2\text{O}_2$  eltávolításához kataláz enzimet alkalmaztunk, a toxicitás változását *Vibrio fischeri* tesztorganizmussal követtük nyomon.

## 5.1. Impulzusradiolízis vizsgálatok

Az impulzusradiolízis vizsgálatok során először az egyes fenilkarbamid herbicidek és a  $\cdot\text{OH}$  között lejátszódó reakciókat tanulmányoztuk. A  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal telített oldatokban a fő reaktív közttermékek a  $\cdot\text{OH}$  és a  $\text{H}\cdot$ , melyek aránya az oldatban megközelítőleg  $\sim 9:1$ . A  $\cdot\text{OH}$  hozama  $0,56 \mu\text{mol J}^{-1}$ , a  $\text{H}\cdot$ -k hozzájárulása a termékképződéshez mintegy elhanyagolható ( $G(\text{H}\cdot) = 0,06 \mu\text{mol J}^{-1}$ ).

A mérések során az egyes átmeneti közttermékek színeképeit 300–500 nm hullámhossztartományban vettük fel (13. ábra). A színeképek időbeli változása jól mutatja a reakciók során kialakuló átmeneti közttermékek keletkezését és eltűnését egyaránt. Mindhárom vegyület esetén széles elnyelési sáv figyelhető meg a 300–400 nm hullámhossztartományban. Emellett, a klórozott vegyületek reakciói során egy kisebb intenzitású elnyelési sáv is megjelenik 400 és 500 nm között.



13. ábra:  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal telített fenilkarbamid herbicid oldatok ((A) fenuron, (B) monuron és (C) diuron) átmeneti fényelnyelési színeképei;  $c_0 = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ; dózis/impulzus: 20 Gy.

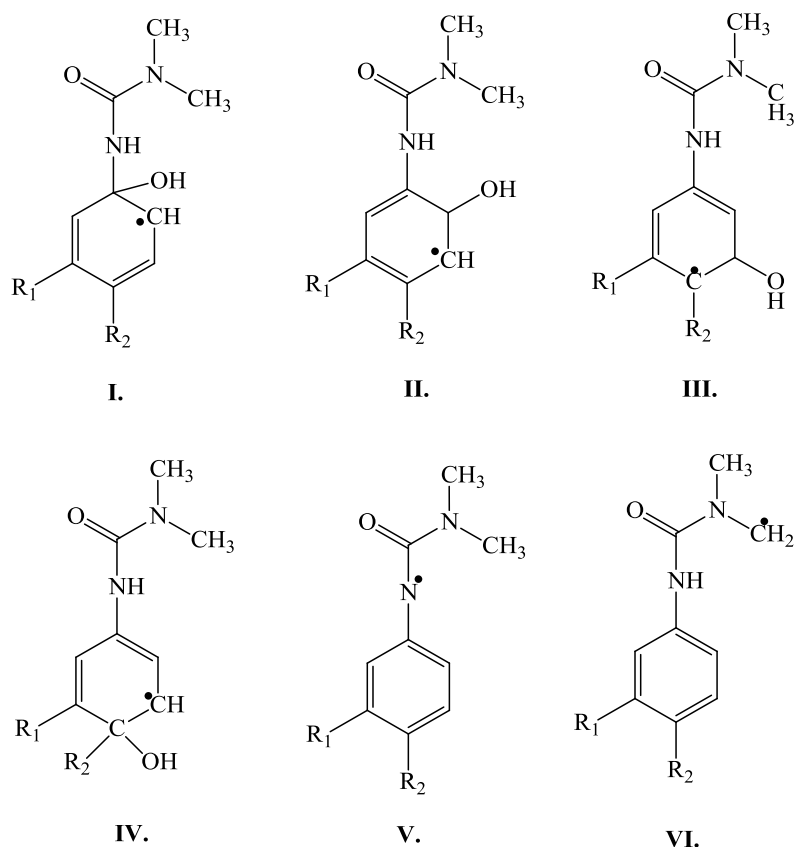
Részletesebben tanulmányozva a 300–400 nm hullámhossztartományt, kettős sáv figyelhető meg mindhárom vegyület esetén. Az egyes átmeneti közttermék színeképeken megjelenő hullámhossz maximumokat és a hozzájuk tartozó moláris fényelnyelési együttható értékeket a 10. táblázatban foglaltam össze. Az elnyelési sávok széles alakja, megjelenése és intenzitása alapján feltételezzük, hogy elsősorban hidroxí–ciklohexadienil

típusú gyökök (OH–adduktok) keletkezhetnek a  $\cdot\text{OH}$  és a vizsgált fenilkarbamidok reakciói során.

10. táblázat:  $\cdot\text{OH}$  reakciói során felvett átmeneti köztitermék színeképeken megjelenő, maximális elnyeléshez tartozó hullámhossz értékek ( $\lambda_{\text{max}}$ ) és a moláris fényelnyelési együtthatók ( $\epsilon_{\text{max}}$ ).

	Fenuron		Monuron		Diuron	
	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
<b>1. csúcs</b>	300	~3850	320	~4500	330	~4500
<b>2. csúcs</b>	350	~4500	355	~3850	360	~5100
<b>3. csúcs</b>	–	–	450	~530	450	~760

Ahogy arról már az irodalmi áttekintésben szó esett, a  $\cdot\text{OH}$  folyamatait jellemző két fő reakciótípus az addíció és a hidrogén–absztrakció. A hidroxí–ciklohexadienil típusú gyökök (a benzolnál  $\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}\cdot$ ) az aromás vegyületek és a  $\cdot\text{OH}$  között lejátszódó reakciók fő átmeneti köztitermékei. A  $\cdot\text{OH}$  elektrofil tulajdonsága révén elsősorban az elektronban gazdag aromás gyűrűt támadja meg. Az így keletkező hidroxí–ciklohexadienil típusú gyökök széles elnyelési sávval rendelkeznek 250 és 400 nm között,  $\sim 3000\text{--}5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  maximális fényelnyelési együtthatóval ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) [116–117]. Az OH csoport helyzete alapján négy különböző izomert különböztethetünk meg: *ipso*–, *orto*–, *meta*– és *para* helyzetű izomereket (14. ábra). Az *ipso*–helyzetű addukt (I.) keletkezése nem kedvezményezett egyik vegyület esetében sem, hiszen létrejötte termodinamikailag és sztérikusán is gátolt. A karbamid oldallánc elektrontaszító valamint a klórozott vegyületek esetén a klóratomok elektronszívó tulajdonsága révén elsősorban az *orto*– és *para*–helyzetű izomerek lehetnek a legkedvezőbbek (II. és IV.). Továbbá, *meta*–helyzetű átmeneti gyök keletkezése is feltételezhető (III.) A 300–400 nm hullámhossztartományban megjelenő kettős sáv a reakció során keletkező különböző izomerekre utalhat.



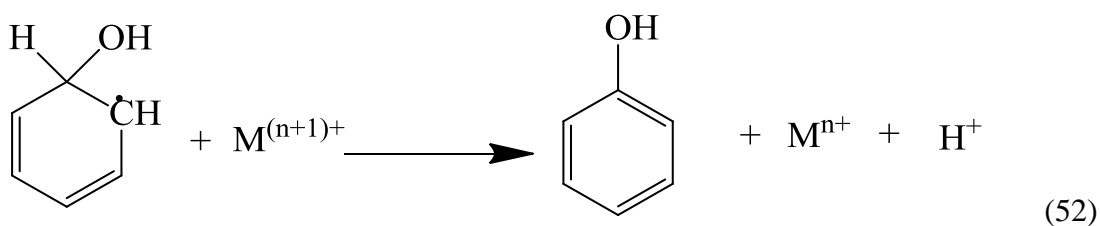
14. ábra: A  $\cdot\text{OH}$  addíciós és absztrakciós reakciói során keletkező gyökök; Fenuron:  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ; Monuron:  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{Cl}$ ; Diuron:  $R_1 = \text{Cl}$ ,  $R_2 = \text{Cl}$ .

A  $\cdot\text{OH}$  támadása a karbamid oldalláncon két helyen várható: (i) az aromás gyűrűhöz kapcsolódó N-atomon (V.) (anilino gyök), illetve (ii) a láncvégi nitrogénatomhoz kapcsolódó egyik terminális metilcsoporton (VI.). Az anilino típusú gyök kétféle módon keletkezhet: egyrészt H-absztrakció útján, másrészt pedig az *orto*-helyzetű OH-addukt vízeliminációja révén [118]. A szén központú gyök szintén H-absztrakcióval jöhet létre (14. ábra). A nitrogén központú gyökök keletkezéséről és reakcióiról anilin és anilinszármazékok bomlása során számos adat áll rendelkezésre az irodalomban. Mono- és diklóranilinnel végzett impulzusradiolízis vizsgálatok azt mutatták, hogy a  $\cdot\text{OH}$  reakciói során keletkező nitrogén központú gyökök jellegzetes fényelnyeléssel rendelkeznek 310 és 320 nm között [119]. Canle Lopez és munkatársai [92] a fenuron, monuron és diuron vegyületek bomlását vizsgálták lézeres villanófény-fotolízissel és impulzusradiolízissel. Aminil típusú gyökök (nitrogénen centrált) keletkeztek 425, 435 és 450 nm-en  $\sim 2000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  fényelnyelési együtthatóval a  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  gyökionok reakcióiban fenuronnal, monuronnal, illetve diuronnal. Azonban, kísérleteink alapján, a nitrogén központú gyök keletkezése kis valószínűségű a fenuron bomlásakor. A klórtartalmú vegyületek vizsgálatakor megjelenő kis

intenzitású, 450 nm-en maximummal rendelkező csúcsok aminil, illetve fenoxi típusú gyökök keletkezésére is utalhatnak. A fenoxi típusú gyökök kettős elnyelési sávval rendelkeznek 360 és 450 nm között,  $\sim 1500\text{--}3000\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  fényelnyelési együtthatóval [120]. A fenoxi gyök keletkezésére az OH–addukt létrejöttét követően lehet számítani, mely kétféle mechanizmussal mehet végbe: (i) báziskatalizált vízkilépéssel [121–124], valamint klórozott vegyületek esetén (ii) HCl eliminációval. *Ipsó*–helyzetű OH–addukt esetén a HCl elimináció első- és másodrendű reakciókon keresztül is lejátszódhat [125].

A kísérleteket megismételtük  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$  5:1 arányú keverékének buborékolatásával is fenuron esetében. A rendszerben lévő oldott  $\text{O}_2$  hatására az abszorbancia lecsengése gyorsabbá vált összehasonlítva a  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal telített oldatokkal. Ez azzal magyarázható, hogy oldott  $\text{O}_2$  jelenlétében az OH–addukt peroxi típusú gyökké alakulhat, melynek fényelnyelése 300 nm alatt mutatható ki. Az így keletkező gyök egyrészt  $\text{HO}_2^\bullet$  eliminációt követően fenol típusú molekulákat képezhet, másrészt iniciálhatja a gyűrűfelnyitási reakciókat is [126].

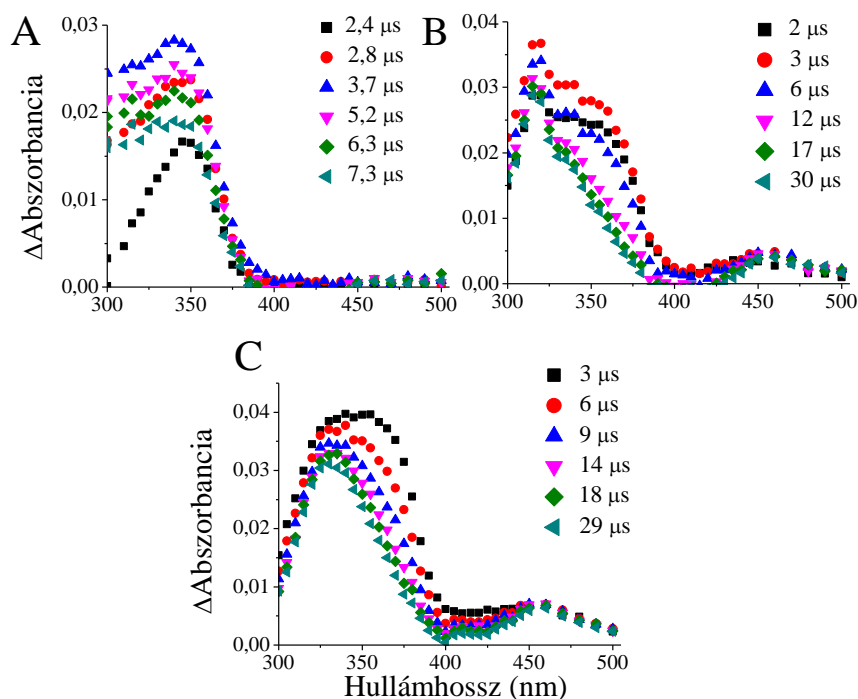
A  $^\bullet\text{OH}$  reakcióiban keletkező hidroxi–ciklohexadienil típusú gyökök kapcsán további méréseket végeztünk. A keletkező OH–adduktok bizonyos oxidálószer jelenlétében átalakulhatnak a megfelelő fenol vegyületekké. Bhatia és Schuler [127] vizsgálta a benzol reakciói során keletkező hidroxi–ciklohexadienil típusú gyökök átalakulását különböző fémionok jelenlétében ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ). Christensen és Gustaffson kimutatták [128], hogy a  $\text{Fe}^{3+}$  akár egy nagyságrenddel is képes megnövelni a keletkező fenol hozamát a (52) reakció szerint:



Leggyakrabban kálium–ferricianidot ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) vagy másnéven vörös vérlúgsót alkalmaznak oxidálószerként a  $^\bullet\text{OH}$  reakciójakor keletkező OH–addukt oxidációjára. A reakció gyorsan és kvantitatívan lejátszódik a két komponens között [127]. Azonban, az egyes izomerek és a ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) között lejátszódó reakciók különböző sebességi együtthatókkal mehetnek végbe [129]. A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy az *orto*–

és *para*-helyzetű hidroxi-ciklohexadienil típusú gyökök ( $k = 10^7\text{--}10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) könnyebben oxidálhatóak, mint a *meta*-helyzetű izomerek ( $k \leq 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Az *ipso*-helyzetű izomer nem lép reakcióba a vörös vérlúgsóval [130].

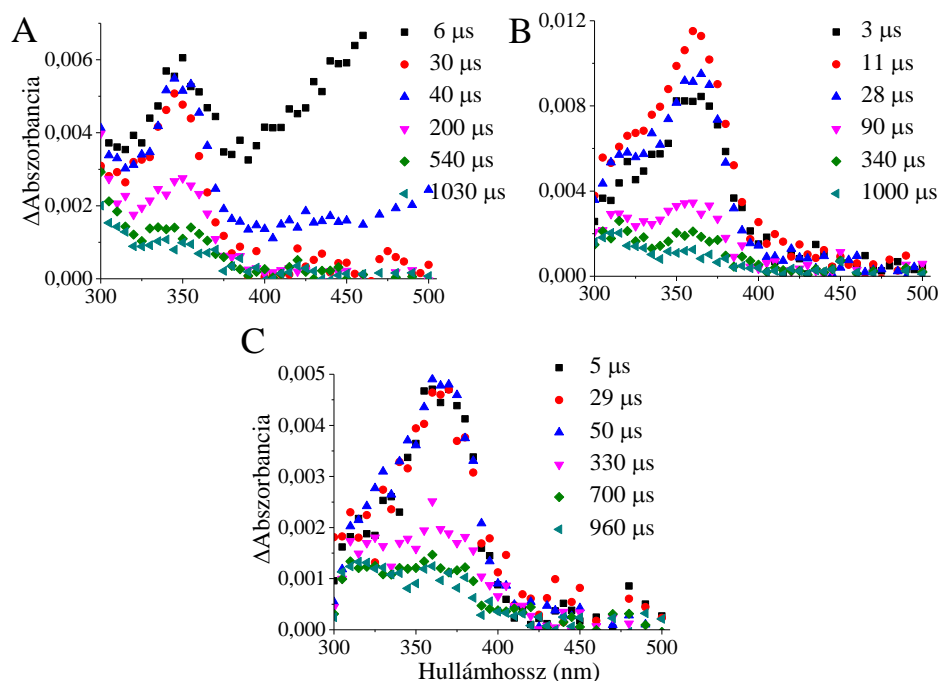
Mindhárom vegyület esetén vizsgáltuk a hidroxi-ciklohexadienil típusú gyökök eltűnését ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) jelenlétében,  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal telített oldatokban (15. ábra). A  $\cdot\text{OH}$  hatására keletkező, 300 és 400 nm között megjelenő kettős sáv egyik csúcsa teljesen eltűnik, míg a másik sáv kisebb mértékű csökkenése is megfigyelhető. A két sáv eltérő viselkedése a különböző hidroxi-ciklohexadienil típusú izomerek eltérő reakciókészségével magyarázható. A teljesen eltűnő csúcs 300–310 nm környékén rendelkezik elnyeléssel fenuron esetén, míg a klórozott vegyületek reakciói során a 340–360 nm tartományban.



15. ábra:  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal telített, a vizsgált peszticiddel megegyező koncentrációjú  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -t tartalmazó fenilkarbamid herbicid oldatok ((A) fenuron; (B) monuron és (C) diuron) átmeneti fényelnyelési színeképei;  $c_0 = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ; dózis/impulzus: 20 Gy.

A célvegyületek és a  $e_{\text{aq}}^-$  között lejátszódó reakciókat is tanulmányoztuk. Az eddigi vizsgálatokhoz hasonlóan, felvettük az egyes reakciókat jellemző átmeneti fényelnyelési színeképeket 300–500 nm hullámhossztartományban (16. ábra). 300 és 420 nm között jellegzetes fényelnyelési sávot figyeltünk meg mindhárom vegyületre. Nagyobb felbontás esetén, enyhe kettős sáv jelenik meg a spektrumban a  $\cdot\text{OH}$  reakcióihoz hasonlóan. Fenuron és a  $e_{\text{aq}}^-$  reakciói során, rövid időnél a  $e_{\text{aq}}^-$  széles fényelnyelési sávja is megfigyelhető,

melynek maximuma az irodalom alapján 715 nm-en található. Ennek oka arra vezethető vissza, hogy a  $e_{aq}^-$  reakciója fenuron esetén játszódik le a legkisebb sebességgel.

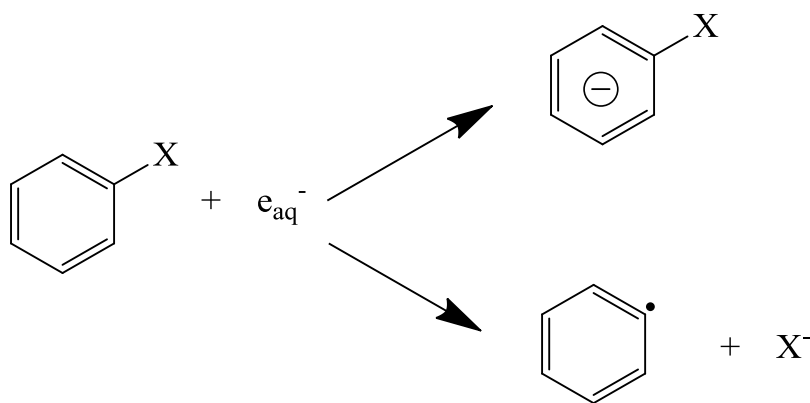


16. ábra:  $N_2$  gázzal telített, TBA-t tartalmazó fenilkarbamid herbicid oldatok ((A) fenuron; (B) monuron és (C) diuron) átmeneti fényelnyelési színeképei;  $c_0 = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ; dózis/impulzus: 20 Gy.

Egyes irodalmi feltételezések szerint a  $e_{aq}^-$  és az aromás vegyületek reakciója során is ciklohexadienil típusú gyökök keletkezhetnek, melyek jellegzetes elnyelést mutatnak 355 nm környékén,  $4100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  fényelnyelési együtthatóval [131]. Ezek a gyökök a gyűrűre történő addíciót követően protonációval alakulnak ki. Az általam felvett fényelnyelési színeképek is alátámasztják a ciklohexadienil típusú gyökök kialakulását. A klóratomok számának növekedésével nőnek az egyes átmeneti közttermékek maximális elnyeléséhez tartozó hullámhosszértékek.

A  $e_{aq}^-$  reakciója halogénezett, aromás vegyületekkel a 17. ábrán bemutatott séma szerint értelmezhető: kölcsönhatás (i) az aromás gyűrű  $\pi$  pályáival, valamint (ii) az aromás gyűrűhöz kapcsolódó halogén atommal. A (i) reakció sokkal kedvezőbb, míg a (ii) folyamat fenil gyök keletkezését és halogenidion felszabadulását idézi elő [132]. Ezek a folyamatok az általunk tanulmányozott reakciókra is érvényesek lehetnek.





17. ábra: A halogénezett, aromás vegyületek reakciója hidratált elektronnal.

Mind a  $\cdot\text{OH}$ , mind a  $e_{\text{aq}}^-$  reakcióinak tanulmányozásakor kinetikai méréseket is végeztünk a kísérleti részben leírtak szerint. A mérések célja az volt, hogy bimolekuláris sebességi együtthatóval tudjuk jellemezni az egyes kiindulási vegyületek és a vizsgált reaktív köztitermék között végbemenő reakciókat. A  $\cdot\text{OH}$  reakciók kinetikai együtthatóinak mérésekor a hidroxí-ciklohexadienil típusú gyökhöz rendelt csúcsok maximális intenzitásához tartozó hullámhosszon, míg a  $e_{\text{aq}}^-$  reakciói ( $\lambda_{\text{max}} = 715 \text{ nm}$ ) esetén 600 nm-en végeztük a méréseket. A  $e_{\text{aq}}^-$  élettartama nagyon rövid, melyet nagymértékben befolyásol az oldat hidroxóniumion koncentrációja. Ennek megfelelően, a kinetikai mérések kivitelezésekor lúgos körülményeket kellett biztosítani ( $\text{pH} \sim 10$ ) a sebességi együttható meghatározásához.

A sebességi együtthatókat a 11. táblázatban foglaltam össze. Az eredmények alapján levonható az a következtetés, miszerint az egyes fenilkarbamid herbicidek reaktivitását nagymértékben befolyásolja az aromás gyűrűhöz kapcsolódó halogénatomok száma mind a  $\cdot\text{OH}$ , mind a  $e_{\text{aq}}^-$  reakciói során. A klóratomok számának növekedésével a reakciósebességi együttható értékének csökkenése figyelhető meg a  $\cdot\text{OH}$  reakciójakor. Hasonló eredményre jutottak Oturan és munkatársai [106] is e három vegyület foto-Fenton reakciói vizsgálatakor. Ezzel szemben, a  $e_{\text{aq}}^-$  reakciók kinetikai mérései alapján a diuronnal végzett kísérletekben kaptuk a legnagyobb sebességi együtthatót. Ennek oka a klóratomok elektronszívó tulajdonságára vezethető vissza, mely nagymértékben képes megnövelni a nukleofil reakció sebességét.

Az irodalomban más fenilkarbamid típusú vegyületek sebességi együtthatóit is vizsgálták már impulzusradiolízissel és villanófény-fotolízissel egyaránt [99]. Mindkét módszerrel közvetlenül lehet meghatározni az egyes reakciókra jellemző sebességi együtthatókat. Hasonló trend volt jellemző mind a  $\cdot\text{OH}$ , mind a  $e_{\text{aq}}^-$  reakciói során mint

amelyet mi tapasztaltunk.  $(1,6 \pm 0,1) \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $(3,1 \pm 0,4) \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  és  $(2,9 \pm 0,2) \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  értékeket mértek fenuronra, monuronra és diuronra a  $\cdot\text{OH}$  reakciójának tanulmányozásakor. A fenuronra mért érték irreálisan nagy, közel kétszerese az elméleti maximális sebességi együtthatónak, a diffúziószabályozott értéknek. A  $e_{aq}^-$  reakciói során kapott eredmények közel azonosak voltak az általunk mért értékekhez.

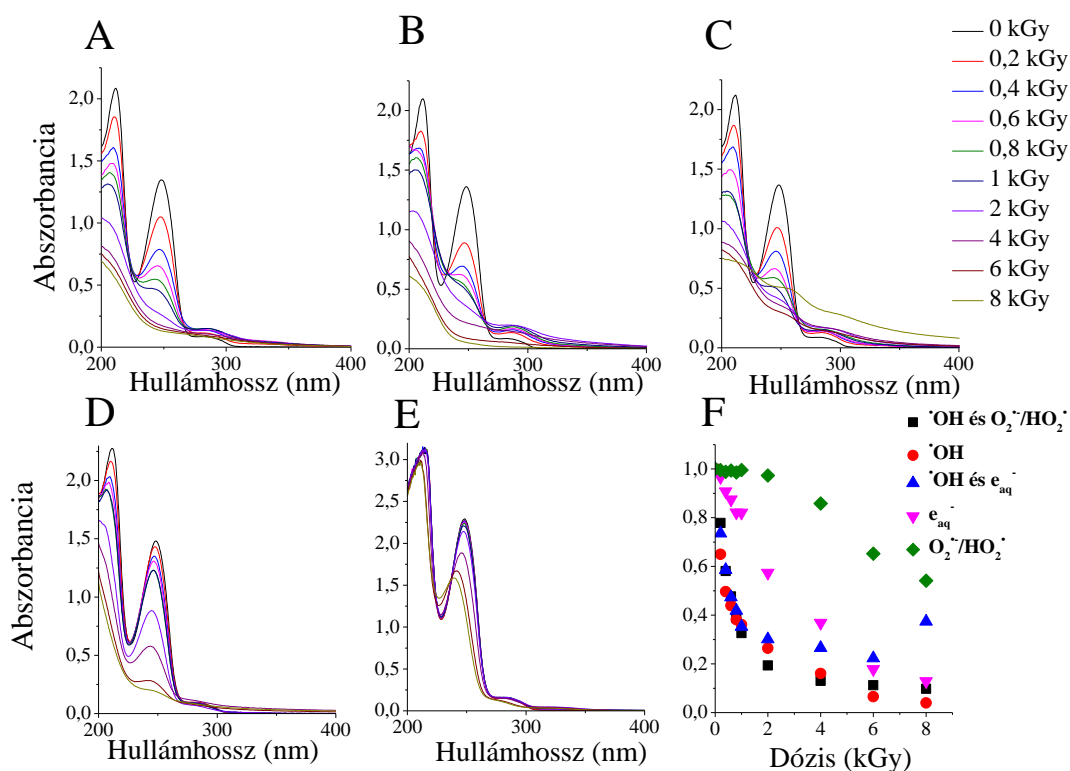
11. táblázat: A  $\cdot\text{OH}$  és a  $e_{aq}^-$  reakciókra mért bimolekuláris sebességi együtthatók.

	$k_{\cdot\text{OH}}$ ( $\times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{e_{aq}^-}$ ( $\times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
<b>Fenuron</b>	8,3 $\pm$ 0,6	1,0
<b>Monuron</b>	7,4 $\pm$ 0,2	2,1
<b>Diuron</b>	5,8 $\pm$ 0,3	10,0

A  $\cdot\text{OH}$  reakcióit leíró sebességi együtthatókat közvetett módszerekkel is meg lehet határozni az egyes vegyületekre vonatkozóan. Különböző Fenton módszerekkel,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -dal kombinált fotolízissel ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) és  $\text{H}_2\text{O}_2$ -dal kombinált ozonolízissel ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ) is meghatározták a sebességi együtthatókat az általunk vizsgált vegyületekre kompetíciós technikák alkalmazásával. Fenuron esetében  $7,4 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -t mértek Fenton [133],  $(7 \pm 1) \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -t  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  [134] és  $1,2 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -t elektro-Fenton [106] reakciókra. Monuron reakcióira csupán egyetlen irodalmi adatra bukkantunk a sebességi együtthatókra vonatkozóan.  $7,3 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -t mértek elektro-Fenton módszer alkalmazásakor [106]. Diuron és a  $\cdot\text{OH}$  között lejátszódó reakciókat már számos alkalommal tanulmányozták különféle technikákkal mint Fenton, elektro-Fenton,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  és ozonolízis [88, 106, 135–140]. A mért értékek  $4,6 \times 10^9$  és  $7,6 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  között változtak, mely  $6,4 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  átlagértékkel jellemezhető. Az általunk mért értékek közeli egyezést mutattak az irodalomban mért, közvetett módszerrel meghatározott eredményekhez képest mindhárom vegyületre vonatkozóan.

## 5.2. Spektrofotometriás vizsgálatok

A fotometriás mérések kettős célt szolgáltak: egyrészt az egyes vegyületekre felvett kalibrációs görbék alapján ellenőrizni tudtuk a kiindulási oldatok koncentrációját, másrészt a célvegyületek eltűnése, a bomlástermékek keletkezése és továbbalakulása nyomomonkövethető volt különböző reakciókörülmények között  $\gamma$ -sugárzás hatására. A célvegyületekre kapott kalibrációk eredményeit a 7. táblázatban foglaltam össze.



18. ábra: A 0–8 kGy dózissal besugárzott,  $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú diuron oldat fényelnyelési színtépei különböző körülmények között: levegővel telített (A); N<sub>2</sub>O-dal telített (B); N<sub>2</sub>-nel telített (C); N<sub>2</sub>-nel telített, TBA-t tartalmazó (D) és O<sub>2</sub>-nel telített, nátrium-formiátot tartalmazó (E) oldatokban, illetve a különböző reakciókörülmények összehasonlítása az adott dózison maximális fényelnyelést mutató hullámhosszhoz tartozó abszorbancia alapján (F).

A  $\gamma$ -radiolízissel kezelt minták fotometriás eredményeit a diuron példáján szemléltetem (18. ábra A–E része). Az egyes reakciókörülményekre vonatkozó eredményeket a 18. ábra F. részén foglaltam össze, az ábrázolt pontok a kezelt és a kiindulási mintákra mért abszorbanciák arányát fejezik ki az adott vegyületre jellemző maximális hullámhosszon. Általában, az aromás vegyületek jellegzetes elnyelési sávja 230 és 300 nm között jelentkezik, a diuronnál a maximum 248 nm-en jelenik meg.  $\gamma$ -radiolízis hatására e sáv fokozatos eltűnése tapasztalható a növekvő dózis függvényében. Minden olyan körülmény vizsgálatakor, melyben a  $\cdot\text{OH}$  részt vesz reagáló partnerként (18. ábra A, B és C része), az elnyelési sáv kismértékű eltolódása is megfigyelhető a rövidebb hullámhosszak felé, valamint egy új elnyelési sáv is megjelenik 270 és 320 nm között. Ennek egyik oka, hogy a  $\cdot\text{OH}$  aromás gyűrűre történő addíciójakor elsősorban hidroxilált termékek keletkezhetnek, melyek fényelnyelési színtépe kissé módosulhat az eredeti molekulához képest. Másrészt, a rövidebb hullámhosszak irányába történő eltolódás a deklórozási

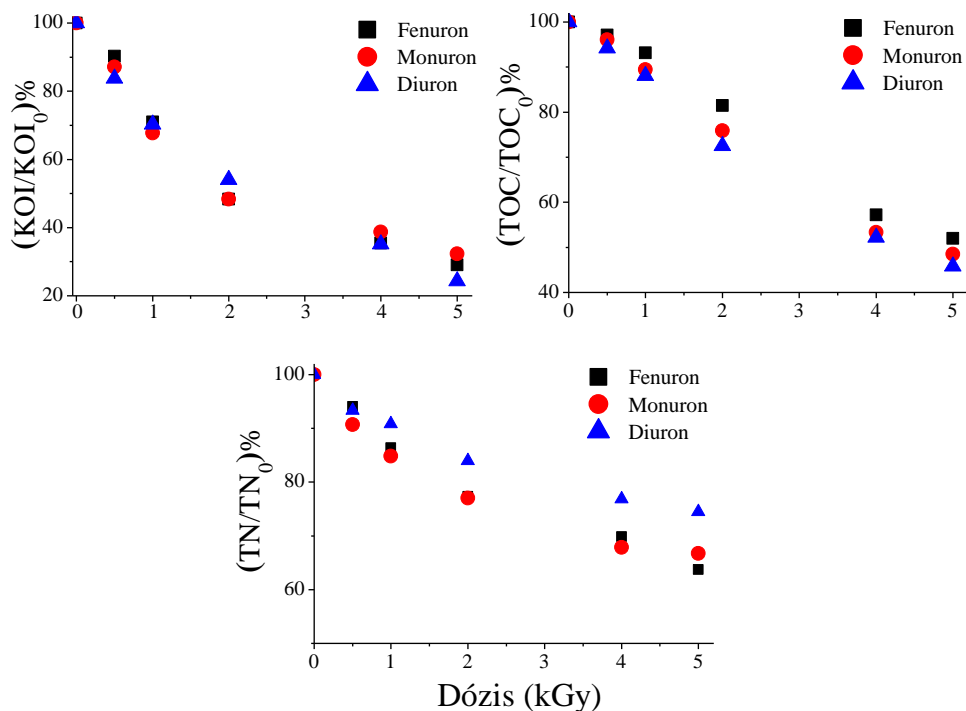
folyamatok következménye is lehet. Ez azzal hozható összefüggésbe, hogy a vizsgált vegyületek fényelnyelési színekpein a maximális abszorbanciához tartozó hullámhosszak értékei (diuron>monuron>fenuron) csökkennek a klóratomok számával (7. táblázat). A  $\cdot\text{OH}$  és a  $e_{aq}^-$  reakciói esetében fényszórás jelensége is megfigyelhető a színekép jellegtelen alakja alapján (18. ábra C része), mely a reakcióban keletkező, vízben kevésbé oldódó termékekkel magyarázható.

A  $e_{aq}^-$  reakciójakor (18. ábra D része) csupán a 248 nm-hez tartozó elnyelési sáv fokozatos csökkenése tapasztalható, mely az aromás konjugáció folyamatos eltűnésével magyarázható. A  $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$  gyökpár és a diuron reakciójának vizsgálatakor (18. ábra E része) a 248 nm-es elnyelési sáv kismértékű csökkenése és eltolódása volt jellemző. A színekép alapján feltételezhető, hogy e gyökpárnak a deklórozási folyamatokban is van szerepe. Összehasonlítva az eredményeket (18. ábra F része), a diuron  $\gamma$ -sugárzással indukált bomlása levegővel telített oldatok esetén bizonyult a leghatékonyabbnak mivel az oldott  $\text{O}_2$  jelenléte növeli a bomlás hatékonyságát.

Hasonló tendenciát mutattak az eredmények fenuron és monuron esetén is. Mindkét vegyület bomlása levegővel telített közegben játszódtott le a legnagyobb sebességgel. A fényszórás jelensége is megfigyelhető volt a  $\text{N}_2$  gázzal telített oldatokban. Egyetlen különbség, hogy fenuron és a  $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$  gyökpár reakciója során nem látható kismértékű eltolódás a rövidebb hullámhosszak irányába, hiszen e vegyületnél nem beszélhetünk deklórozási folyamatokról.

### 5.3. KOI, TOC és TN eredmények

A KOI, TOC és TN változását is vizsgáltuk mindhárom vegyület bomlásakor (19. ábra). A könnyebb összehasonlíthatóság érdekében a mérésekhez  $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú oldatokat alkalmaztunk, a kiindulási vegyületeket 0–5 kGy dózissal sugároztuk be.



19. ábra: A  $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú, levegővel telített, besugárzott oldatok KOI, TOC és TN értékeinek változása a dózis függvényében (0–5 kGy).

A KOI eredmények a bomlás során bekövetkező oxidáció jellemzésére szolgálnak, valamint számszerűen meghatározható az oxidáció sebessége a kezdeti mérési pontokra illesztett egyenes meredeksége alapján a növekvő dózis függvényében. A bomlási folyamatok oxidációs hatékonysággal ( $E$ ) is jellemezhetők, melynek értékét a (53) egyenlettel számszerűsítünk [141]. Az egyenlet alapján az egyes minták oxidációjához szükséges oxigénmennyiség és a radiolízis során keletkező  $\cdot\text{OH}$  mennyiségének aránya számítható ( $G(\cdot\text{OH}) = 2,8 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ ). Az oxidáció sebessége ( $\Delta\text{KOI}/\text{dózis}$ )  $\text{mg dm}^{-3} \text{ kGy}^{-1}$ , a  $\cdot\text{OH}$  sugárkémiai hozama ( $G(\cdot\text{OH})$ )  $\text{mol J}^{-1}$ , a víz sűrűsége ( $\rho$ )  $\text{kg dm}^{-3}$  egységben adhatóak meg.

$$E = \frac{\Delta\text{KOI}/\text{dózis}}{3,2 \times 10^7 \times G(\cdot\text{OH}) \times \rho} \quad (53)$$

Az oxidáció szempontjából elsősorban a  $\cdot\text{OH}$  vesz részt a folyamatokban. Ennek megfelelően az  $E$  érték alapján meg tudjuk becsülni, hogy az általunk vizsgált bomlási folyamatok során hány elektronos oxidáció játszódhat le. Amennyiben  $E$  értéke 1-nek felel meg, úgy egy  $\text{O}_2$  molekula elreagálása 4 elektronos oxidációt jelent. Az általam mért vegyületek oxidációjára jellemző paramétereket a 12. táblázatban foglaltam össze.

12. táblázat: A vizsgált vegyületek oxidációját és mineralizációját jellemző paraméterek.

	<b>Fenuron</b>	<b>Monuron</b>	<b>Diuron</b>
KOI <sub>elméleti</sub> (mg dm <sup>-3</sup> )	31	31	30,8
KOI <sub>mért</sub> (mg dm <sup>-3</sup> )	32	31,2	30,4
ΔKOI/dózis (mg dm <sup>-3</sup> kGy <sup>-1</sup> )	6	10	12
Oxidációs hatékonyság	0,7	1,1	1,3
Hány elektronos oxidáció játszódik le?	3	4	5
TOC <sub>elméleti</sub> (mg dm <sup>-3</sup> )	10,8	10,8	10,8
TOC <sub>mért</sub> (mg dm <sup>-3</sup> )	11,2	11	10,7
ΔTOC/dózis (mg dm <sup>-3</sup> kGy <sup>-1</sup> )	1,39	1,33	1,28

A mért KOI értékek a kiindulási koncentrációra nézve jó egyezést mutattak az elméleti értékekkel. Mindhárom vegyület bomlásakor a KOI értékek monoton csökkenése tapasztalható: kis dózisoknál lineáris csökkenés figyelhető meg; 1 kGy-nél nagyobb dózis esetén a görbe lineáristól eltérő viselkedést mutat. Ennek oka, hogy  $2,8 \times 10^{-4}$  mol J<sup>-1</sup>-nál nagyobb beinjektált <sup>•</sup>OH mennyiség hatására az oldatban már jórészt kisméretű fragmensek, szerves savak (pl: karbonsavak) vannak jelen [142], melyek bomlása sokkal lassabban játszódik le γ-radiolízis hatására, mint a kiindulási vegyületeké. E szerves savak jelenlétére a pH nagymértékű csökkenése is utalhat. Összehasonlítva az oxidációs sebességeket a diuron oxidációja játszódik le a legnagyobb sebességgel. Az *E* értékek változása is hasonló trendet követ, melyből arra következtethetünk, hogy a hatékonyságot nagymértékben befolyásolja az aromás gyűrűhöz kapcsolódó klóratomok száma. Fenuron, monuron és diuron ionizáló sugárzással indukált bomlása során 3, 4 és 5 elektronos oxidáció játszódhat le az *E* értékek alapján.

A mineralizációs folyamatok jellemzésére a TOC mérések nyújtanak segítséget. Az egyes mérési pontokra illesztett egyenesek segítségével meghatároztuk a mineralizáció sebességeit a dózis függvényében (12. táblázat). A KOI eredményekhez hasonlóan, a TOC értékek monoton csökkenése figyelhető meg. Azonban, a mineralizáció sebessége jóval kisebb, mint az oxidációé. Ennek magyarázata, hogy γ-radiolízis hatására hidroxilált molekulák, majd ezek gyűrűfelnyílását követően kisméretű szerves savak jönnek létre, így a besugárzott mintákban az oxigén–szén arány nő. Azonban, a TOC értékek változása kisebb sebességértékeket mutat, mivel a teljes szerves széntartalom alig változik.

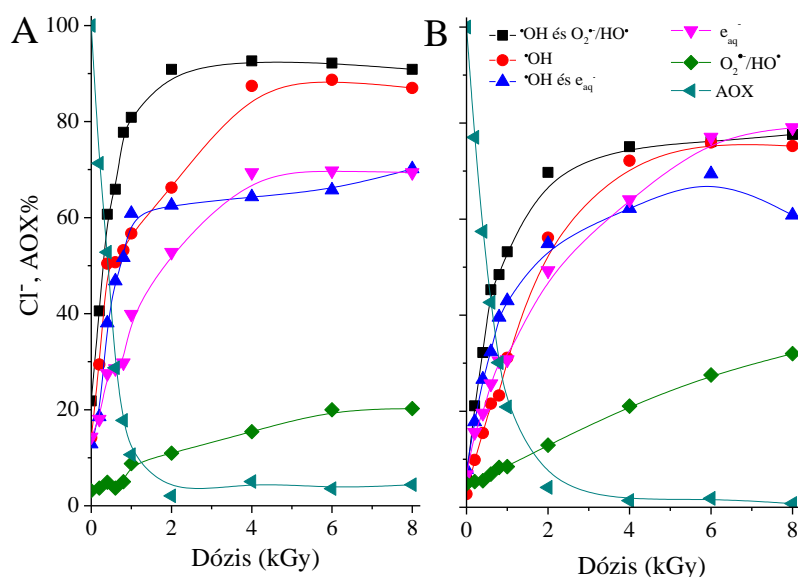
A TN értékek meghatározásakor elsősorban a vizsgált vegyületekben előforduló nitrogénatomok sorsáról juthatunk ismeretekhez. A nitrogéntartalmú, aromás vegyületek

bomlása során a nitrogénatomok két megjelenési formája ismert: szerves vagy szervetlen formában oldatban maradhatnak, vagy  $N_2$  formájában távozhatnak az oldatból. Mivel a célvegyületek mindegyike két nitrogénatomot tartalmaz, így a kiindulási minták TN értéke  $2,8 \text{ mg dm}^{-3}$ , melyet mérésekkel is alátámasztottunk. Azt tapasztaltuk, hogy a TN-tartalom mintegy 25–40 %-kal csökken.

#### 5.4. A $Cl^-$ – és az AOX–tartalom változása

Vizsgáltuk a  $Cl^-$ – valamint az AOX–tartalom változását monuron és diuron bomlása során. Mindkét jellemző segíthet a vizsgált klórozott vegyületek bomlási mechanizmusának, valamint a reaktív gyökök szerepének megértésében a deklórozási folyamatokban. A  $Cl^-$ –tartalom meghatározását, a spektrofotometriás mérésekhez hasonlóan, öt különböző reakcióközegben végeztük el, az AOX–tartalom változását levegővel telített, besugárzott mintákban követtük nyomon 0–8 kGy dózis hatására. Eredményeinket a 20. ábrán foglaltam össze. Számszerűsítve az eredményeket, az egyes reakciókra számolt kezdeti hozamok a 13. táblázatban találhatók.

A legnagyobb kezdeti hozamot levegővel telített oldatokban tapasztaltunk: 0,15 és  $0,10 \mu\text{mol J}^{-1}$  hozamokat mértünk diuronra és monuronra vonatkozóan. Diuron esetében nagyobb hozamot mértünk levegővel telített oldatokban, mivel a  $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$  gyökpár nagyobb hozzájárulással vesz részt a reakciókban, mint monuron bomlásakor. A deklórozási folyamatok lejátszódásának valószínűségére már a fényelnyelési színeképek alapján is tudtunk következtetni a  $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$  gyökpár reakcióinak tanulmányozásakor. A  $^{\bullet}OH$  reakcióiban a két vegyületre kapott hozamok közel azonosak. A  $e_{aq}^-$  reakcióiban a redukzív dehalogénezési folyamatok mintegy négyszer nagyobb hozammal mennek végbe diuron bomlásakor, mely a két klóratom erősebb elektronszívó tulajdonságának tudható be. Az AOX eredmények azt mutatták, hogy mindkét vegyület bomlása során közel 100 %-os deklórozás figyelhető meg, mely párhuzamosan játszódik le a  $Cl^-$  felszabadulásával. A hozamok összehasonlítása szempontjából itt is a diuron bomlásakor tapasztalható nagyobb hatékonyság, mely a  $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$  gyökpár deklórozási folyamatokhoz való hozzájárulására és a két klóratom elektronszívó hatására vezethető vissza.



20. ábra: A kloridion- és AOX-tartalom változása monuron (A) és diuron (B) bomlásakor ( $c_0 = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ); dózis: 0–8 kGy, levegővel telített (■),  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal telített (●);  $\text{N}_2$  gázzal telített (▲); TBA-t tartalmazó,  $\text{N}_2$  gázzal telített (▼); nátrium-formiátot tartalmazó,  $\text{O}_2$  gázzal telített (◆) és levegővel telített (◀) oldatokban.

13. táblázat:  $\text{Cl}^-$  valamint AOX-tartalom változása a klórozott vegyületek bomlásakor:  $c_0 = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , különböző közegekben; dózis: 0–8 kGy.

	Felszabadult $\text{Cl}^-$ hozamok különböző közegekben ( $\mu\text{mol J}^{-1}$ )					AOX ( $\mu\text{mol J}^{-1}$ )
	$\cdot\text{OH}$ és $\text{O}_2^{\cdot-}$ / $\text{HO}_2^{\cdot}$	$\cdot\text{OH}$	$\cdot\text{OH}$ és $e_{\text{aq}}^-$	$e_{\text{aq}}^-$	$\text{O}_2^{\cdot-}$ / $\text{HO}_2^{\cdot}$	$\cdot\text{OH}$ és $\text{O}_2^{\cdot-}$ / $\text{HO}_2^{\cdot}$
<b>Monuron</b>	0,100	0,076	0,030	0,020	0,003	0,15
<b>Diuron</b>	0,150	0,070	0,100	0,080	0,005	0,23

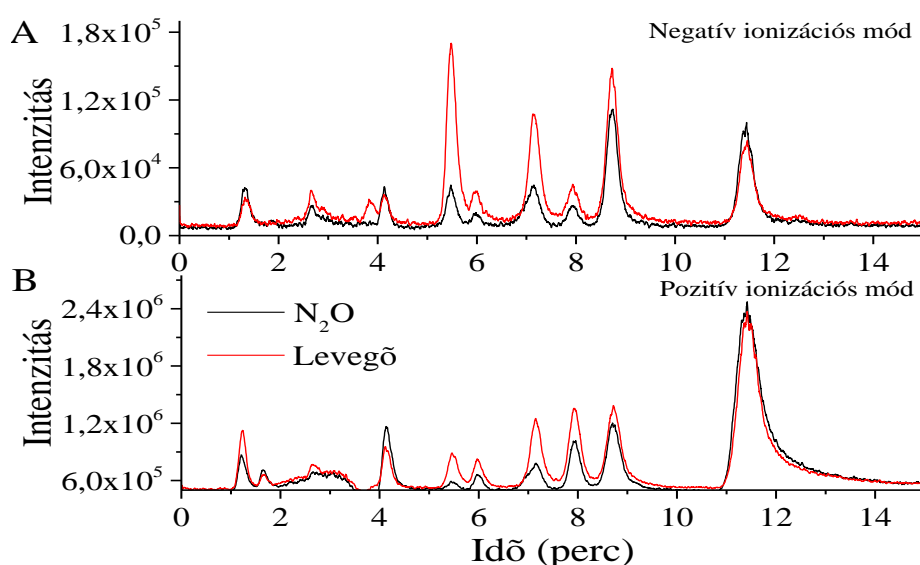
## 5.5. Végtermékek meghatározása és a bomlási mechanizmusok összehasonlítása

Ebben a fejezetben külön-külön ismertetem az általam vizsgált három vegyület ionizáló sugárzással indukált bomlásakor keletkező végtermékeket. Ezt követően összehasonlítom az egyes kiindulási anyagok bomlását jellemző reakciómechanizmusokat, majd ezen eredményeket összevetem más AOP módszerekkel kezelt vegyületek bomlási sémájával. A végtermékek elválasztásakor és azonosításakor a vizsgált peszticidek kezdeti koncentrációja  $(0,1\text{--}1) \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  volt. Az elválasztás és azonosítás során használt paramétereket a Kísérleti részben foglaltam össze a 8. táblázatban. Vizsgálatainkban elsősorban a bomlás kezdeti szakaszában keletkező, nagyobb molekulatömegű termékek



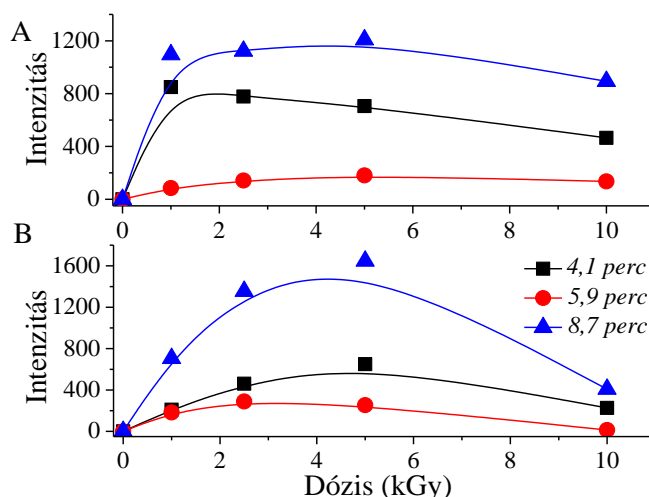
azonosítását végeztük el kis dózisok alkalmazásával. A kisebb molekulatömegű termékek azonosítása az általunk alkalmazott mérőrendszerrel nem volt megoldható.

Fenuron és bomlástermékei vizsgálatokor levegővel és N<sub>2</sub>O gázzal telített, 0–10 kGy dózissal besugárzott mintákat analizáltunk negatív és pozitív ionizációs módban egyaránt. 6 terméket azonosítottunk mindkét vizsgált közegben. A 21. ábrán a 2,5 kGy dózis hatására keletkező termékek eloszlását mutatom be. A fenuron ( $m/z = 163$  és  $165$ ; negatív és pozitív ionizációs módban) 11,5 perc elúciós idővel jelent meg a kromatogramokon. 10 kGy dózis hatására N<sub>2</sub>O gázzal telített közegben a fenuron teljes mennyisége elbomlott, míg levegővel telített oldatában mintegy 10 %-a megmaradt az oldatban.



21. ábra:  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú, 2,5 kGy dózissal besugárzott fenuron minták kromatogramjai negatív és pozitív ionizációs módban.

A mennyiségi értékelés során pozitív ionizációs módban mértünk, míg az azonosításhoz mind a pozitív, mind a negatív módban végzett kísérletek adatai felhasználhatók voltak. A  $\gamma$ -sugárzás hatására elsősorban a fenuron egyszeresen hidroxilált származékai ( $m/z = 179/181$ ) keletkeznek, ezek 4,1; 5,9 és 8,7 perc elúciós időknél jelentek meg. E termékek mennyiségi eloszlását vizsgáltuk levegővel és N<sub>2</sub>O gázzal telített oldatokban (22. ábra) a növekvő dózis függvényében. Levegővel telített mintákban a hidroxilált termékek mennyiségi eloszlása maximumgörbével jellemezhető. Ezzel szemben N<sub>2</sub>O-dal buborékolgatott közegben a besugárzott mintákban a hidroxilált termékek mennyisége közel azonos 5 kGy-ig, 10 kGy hatására azonban már csökkenést mutat. A hidroxilált termékek mennyisége alapján a következő sorrend írható fel mindkét közegre: 8,7 perc > 4,1 perc > 5,9 perc.



22. ábra: A fenuron egyszeresen hidroxilált termékeinek mennyiségi eloszlása a dózis függvényében,  $N_2O$  gázzal (A) és levegővel (B) telített oldatokban;  $c_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

A hidroxilezés négy különböző pozícióban következhet be: az aromás gyűrűn *orto*–, *meta*– és *para*–helyzetben, valamint a karbamid oldallánc valamelyik terminális  $CH_3$ –csoportján. Mivel az utóbbi eset nem jár az aromás gyűrű megváltozásával, így a  $CH_3$ –csoporton hidroxilált termék a fenuronhoz hasonló fényelnyelési színekkel rendelkezhet. Azonban, a gyűrűn hidroxilált származékok színekpei is várhatóan alig különböznek a kiindulási vegyületétől [134].

Méréseink alapján nem tudtuk pontosan meghatározni, hogy a keletkezett hidroxilált termékeken lévő OH csoportok milyen szubsztitúciós pozícióban helyezkedhetnek el. Azonban, az aminofenolok – melyek szerkezetükben és a fényelnyelési színek alapján hasonlóságot mutatnak a fenuron hidroxilált származékaihoz – fényelnyelési színekpei jól ismertek *orto*–, *meta*– és *para*–helyzetben egyaránt [143]. E vegyületekre jellemző, hogy két jellegzetes fényelnyelési maximummal rendelkeznek: 230 és 281 nm–en *orto*–; 231 és 281 nm–en *meta*–; valamint 230 és 295 nm–en *para*–aminofenol esetén (vizes oldatban). A *para*–izomer esetén tapasztalható a legnagyobb mértékű elkülönülés a két elnyelési sáv között. Összehasonlítva a fenuron egyszeresen hidroxilált származékaira kapott fényelnyelési színekpekekkel, a 4,1 perc elúciós időnél megjelenő termék esetén fedezhető fel a legnagyobb hullámhossz távolság a két csúcs között. Az aminofenolok analógiájának megfelelően, feltételezhető, hogy e termék *para*–izomer.

A fenilkarbamid vegyületcsalád jellegzetes reakciói közé tartozik viszonylag kis hőmérsékletű termikus bomlásuk, mely során fenil–izocianátok keletkezhetnek (irodalmi rész). A fragmentálódás során hasonló reakciók játszódhatnak le a tömegspektrométer

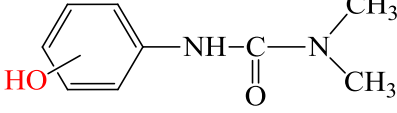
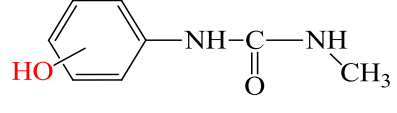
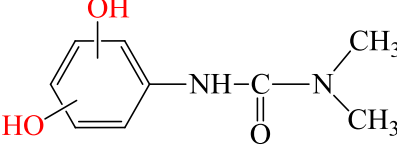
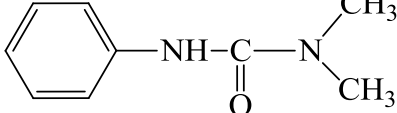
ionizációs kamrájában, így nem meglepő, hogy az egyszeresen hidroxilált termékek fragmentálódása során keletkező legintenzívebb csúcs 134  $m/z$  értékkel fenil–izocianát keletkezésére utalhat.

A 165/167  $m/z$  értékkel rendelkező termék elúciós ideje 5,5 perc volt. A fragmentálás során 134 és 108, valamint 167 és 110  $m/z$  értékű ionokat mértünk negatív és pozitív ionizációs módban. Az egyszeresen hidroxilált termékek jellegzetes 134  $m/z$  értékű csúcsa itt is megjelenik, mely alapján arra tudunk következtetni, hogy a termék tartalmaz OH csoportot. Fényelnyelési színe is igen nagy hasonlóságot mutat az egyszeresen hidroxilált termékekéhez képest. Ezek alapján feltételezhető, hogy egyszeresen hidroxilált, demetilezett termék is keletkezik fenuron  $\gamma$ –sugárzással indukált bomlása során.

További két terméket azonosítottunk 195/197  $m/z$  értékkel, 7,1 és 7,9 perc elúciós időknél. Fényelnyelési színe és molekulaion tömegértékük alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy ezek kétszeresen hidroxilált izomerek. Az aromás gyűrűn lejátszódó kétszeres hidroxileződés során hat különböző izomer keletkezhet. A többi izomer azonban valószínűleg nem mutatható ki a kísérleti részben meghatározott paraméterekkel és műszerrel.

A fenuron bomlástermékeit a 14. táblázatban foglaltam össze szerkezeti képletük, elúciós idejük ( $t_R$ ),  $m/z$  értékük és a főbb fragmensek (negatív ionizációs mód) alapján. A táblázat tartalmazza az irodalmi munkákat is, melyekben szintén azonosították a termékeket. Ahogy más AOP módszerek (elektro–Fenton, heterogén fotokatalízis) vizsgálatakor, úgy ionizáló sugárzás alkalmazásával is elsősorban egyszeresen hidroxilált termékek keletkeznek fenuron bomlásakor. Irodalomban tett megállapítások alapján [27, 94, 134]) a hidroxilált termékekre vonatkozóan elsősorban *orto*– és *para*–izomerekről beszélhetünk, mely a  $\cdot\text{OH}$  elektrofil tulajdonságának tudható be. Más AOP módszerekkel szemben,  $\gamma$ –sugárzás hatására kétszeresen hidroxilált termékek is kimutathatók. További különbség, hogy az ionizáló sugárzás alkalmazásakor nagyobb arányban keletkeznek termékek az aromás gyűrű hidroxileződése révén. Az elektro–Fenton reakcióban azonban, a láncvégi nitrogénatomhoz kapcsolódó valamely  $\text{CH}_3$ –csoport és a  $\cdot\text{OH}$  között lejátszódó oxidációs és demetileződési folyamatok során keletkező termékek fordulnak elő nagyobb arányban.

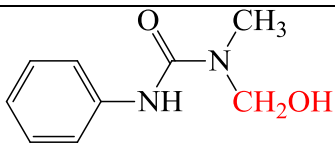
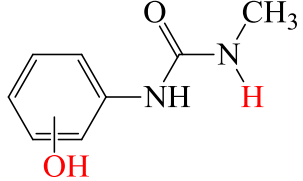
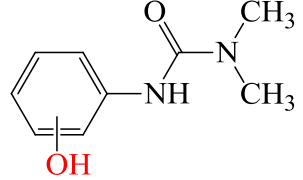
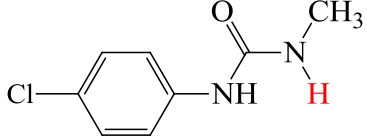
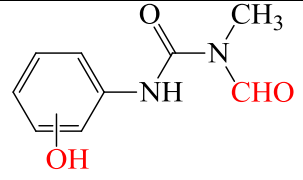
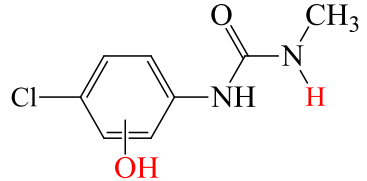
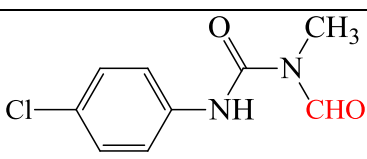
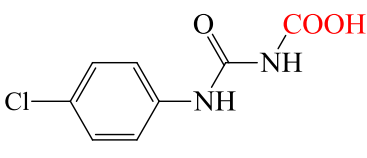
14. táblázat: Fenuron és bomlástermékeinek összefoglaló táblázata.

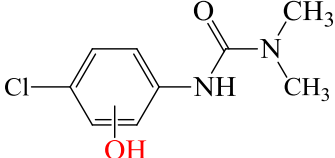
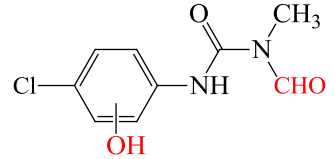
Feltételezett szerkezeti képlet	$t_R$ (perc)	Molekulaion (m/z)		Főbb fragmensek	Irodalmi hivatkozások
		+	-		
	4,1 5,9 8,7	181	179	26, 42, 52, 78, 106, 107, <b>134</b>	[27, 94, 134]
	5,5	167	165	26, 40, 42, 50, 52, 65, 78, 81, 91, 107, 108, <b>134</b>	[106]
	7,1 7,9	197	195	45, 92	-
	11,5	163	165		-

Monuron bomlásakor  $0,1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> koncentrációjú, levegővel telített, 0,5 kGy dózissal besugárzott oldatokat vizsgáltunk a tömegspektrometriás meghatározáshoz. A mérések során a termékek azonosításán volt a fő hangsúly, a minőségi értékelést pozitív és negatív ionizációs módban is elvégeztük.

A monuron 17,4 perc elúciós időnél figyelhető meg a kromatogramon. Ahogy már más AOP módszerek alkalmazása során is feltételezték [106], a reakció  $\gamma$ -sugárzás hatására háromféle módon mehet végbe monuron bomlásakor: a  $\cdot\text{OH}$  reakciója az aromás gyűrűvel, valamely terminális CH<sub>3</sub>-csoporttal, valamint az aromás dehalogéneződés és hidroxileződés együttese. A végtermékek szempontjából e folyamatok külön-külön, de egymást követően is végbemehetnek. Vizsgálatainkban összesen 11 terméket azonosítottunk, melyeket a 15. táblázatban foglaltam össze. A termékek többsége a kiindulási vegyülethez képest jóval polárosabb, melyre az elúciós idők alapján következtettünk. A keletkező termékek alapján a következő reakciók játszódhatnak le: (i) a terminális CH<sub>3</sub>-csoport oxidációja, (ii) az aromás gyűrű hidroxileződése, (iii) valamint deklórozás.

15. táblázat: Monuron bomlása során keletkező, a kromatogramon megjelenő termékek a hozzájuk tartozó feltételezett szerkezeti képlettel, elúciós idővel és főbb fragmensekkel.

Feltételezett szerkezeti képlet	Molekulaion (m/z)		<i>t<sub>R</sub></i> (perc)	Főbb fragmensek	
	+	-		+	-
		165	1,9		65, 122, 137
		165	2,4		108, <b>134</b>
	181	179	3,7	39, 46, 53, 56, 72, 81, 88, 108	108, <b>134</b>
		183	15,5		35, 126
		193	5,9		108, <b>134</b>
	201	199	14,9	39, 41, 53, 58, 63, 73, 80, 85, 92, 99, 109, 126, 127, 144, 156, 162, 172, 182	
		211	20,8		35, 42, 58, 126, 154, 183
	215	213	13,3	46, 55, 72, 81, 98, 99, 135, 141, 156, 157, 169, 170, 188, 203	156, <b>168</b> ,

	215	213	16,7	46, 51, 72, 87, 114	35, 76, 132, <b>168</b>
		213	17,9		132, 142, <b>168</b>
		227	19,6		35, 58, 76, 132, 144, <b>168</b> , 170

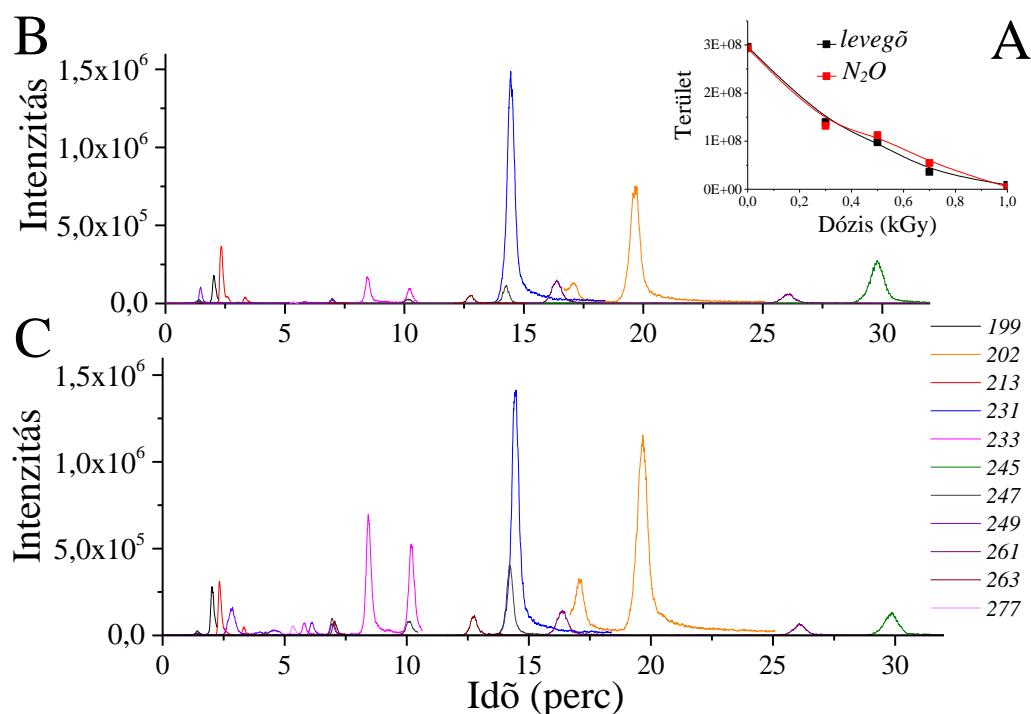
A terminális CH<sub>3</sub>-csoport oxidációja alapján három terméket különböztethetünk meg 13,3; 15,5 és 20,8 perc elúciós idővel. E mechanizmus szerint a H-absztrakciót követően oxidációs reakciók játszódnak le: OH-szubsztitúció, demetilezés valamint karbonileződés. A kiindulási vegyület aromás része változatlan formában megmarad. A bomlástermékek másik csoportjában a terminális CH<sub>3</sub>-csoport oxidációja mellett az aromás gyűrű hidroxileződése is megtörténik. E termékek jellegzetessége, hogy fragmentálásuk során 168 *m/z* értékű, intenzív leányion mutatható ki negatív ionizációs módban. A fragmens jelenléte az ionizációs kamrában bekövetkező termikus bomlás eredménye lehet, mely során fenil–izocianát típusú vegyületek keletkeznek, ahogy azt már a fenuron bomlástermékeinek tárgyalásakor is említettem. A monuron (*m/z* 199 negatív módban) egyszerűen hidroxilált termékei 16,8 és 17,9 percnél eluálódnak az oszlopról 215 *m/z* értékkel (*m/z* 199+16). A termékek harmadik csoportjába is három termék sorolható 2,4; 3,7 és 5,9 perc elúciós idővel. Az elúciós idők alapján ezek a leginkább poláros bomlástermékek, a polárosság növekedése a deklórozási és elsősorban a hidroxileződési folyamat eredménye. A termékek utolsó csoportjába mindössze egyetlenegy vegyület tartozik 1,9 perc elúciós idővel. E termék deklórozott és hidroxilált termék; a hidroxileződés ebben az esetben nem az aromás gyűrűn, hanem valamely terminális CH<sub>3</sub>-csoporton következett be. Az egyes hidroxilált izomerek (*orto*, *meta*, *para*) pontos azonosítása az általunk alkalmazott tömegspektrometriás műszerrel nem volt lehetséges.

A monuron lebontását különböző AOP módszerekkel már részletesen tanulmányozták az utóbbi években [84, 93, 95, 144–145]. Az általunk megállapított termékek többségét már kimutatták más munkákban is, egyetlenegy termék kivételével, ez a deklórozott, valamely CH<sub>3</sub>-csoporton OH-szubsztituált vegyület. Az irodalomban azonban számos más termékre lehet bukkanni a monuron valamelyik AOP kezelése során, sőt egyes esetekben kisebb molekulatömegű termékeket is kimutattak GC–MS és szilárd

fázisú extrakció alkalmazásával [84, 144]. Az általunk és más kutatók által meghatározott termékek közötti fő különbség valamelyik, vagy mindkét  $\text{CH}_3$ -csoport oxidációjában mutatkozik meg: Chu és munkatársai szerint a  $\text{CH}_3$ -csoport átalakulhat karbonsavvá is [95]. A kisebb molekulatömegű termékek közé tartozik a hidrokinon, 4-klórfenil-karbamid, 4-klóranilin és a 4-klórfenil-izocianát, melyek közös jellemzője, hogy a láncvégi mindkét  $\text{CH}_3$ -csoport lehasad a molekuláról.

A diuron bomlásakor keletkező termékek elválasztását és azonosítását  $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú, levegővel és  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal telített, 0–1 kGy dózissal besugárzott mintákban végeztük el. Ahogy már az előzőekben fenuron vizsgálatakor is utaltunk rá, a dózis növelésével a kiindulási vegyület mennyisége monoton csökken mindkét vizsgált közeg esetén (23. A ábra): célvegyület mennyisége köztes azonos volt a levegővel, illetve  $\text{N}_2\text{O}$ -dal telített oldatokban.

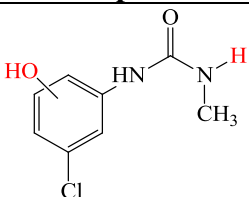
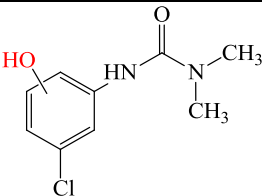
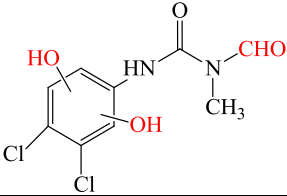
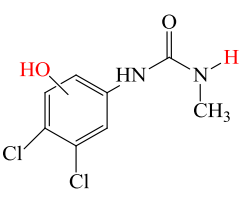
A termékek elválasztása és azonosítása során 0,5 kGy dózissal besugárzott, levegővel és  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal telített mintákat elemeztünk (23. B és C ábra). A termékek eloszlása különböző volt a kétféle közegben:  $\text{N}_2\text{O}$  hatására több termék és nagyobb mennyiségben keletkezett, mint a levegővel telített mintákban.



23. ábra: Lebomlás vizsgálata  $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú, levegővel vagy  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal telített diuron oldatokban. A: Dózisfüggés (0–1 kGy) levegővel vagy  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal telített oldatokban. Kromatogram levegővel telített, 0,5 kGy dózissal besugárzott minta (B) és  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal telített, 0,5 kGy dózissal besugárzott minta (C) esetén a különböző m/z értékek alapján negatív ionizációs módban.

19 különböző vegyületet sikerült szétválasztani a mérések során. A diuron ( $m/z$  231, negatív mód) mint kiindulási vegyület 14,3 perc elúciós idővel jelent meg a kromatogramon. A bomláskor keletkező termékeket, feltételezhető szerkezeti képletüket, a hozzájuk tartozó elúciós időket, negatív ionizációs módban mért  $m/z$  értékeiket és a főbb fragmenseket a 16. táblázatban foglaltam össze. A termékek között találtunk a diuron egyszeresen és kétszeresen hidroxilált, deklórozott és a terminális  $\text{CH}_3$ -csoporton oxidált származékait is. A különböző izomerekben az OH csoport helyzetét e termékek esetében sem tudtuk megállapítani az általunk használt mérőműszerrel. A deklórozás során egyik vagy akár mindkét klóratom lehasadása lehetséges az azonosított termékek alapján. Amennyiben csupán egy Cl-atom eliminációja következik be, az *orto*–*para* irányítottság alapján feltételezhető, hogy a fenilkarbamid csoporthoz képest *para* helyzetű Cl-atom fog leszakadni. A termékek többsége a kiindulási vegyülethez képest polárosabb, melyre az elúciós időkből tudunk következtetni. Csupán két terméket nem sikerült azonosítani az elválasztott termékek közül.

16. táblázat: Diuron bomlása során keletkező, a kromatogramon megjelenő termékek a hozzájuk tartozó feltételezett szerkezeti képlettel, elúciós idővel és főbb fragmensekkel.

Feltételezett szerkezeti képlet	Molekulaion $m/z$ értéke	$t_R$ (perc)	Fragmensek
	199	2,0	35, 142
	213	2,3	35, 89, 132, 141, <b>168</b>
		3,4	35, 89, 132, 141, <b>168</b>
	277	5,3	35, 118, 154, <u>190</u> , <u>218</u>
	233	5,8	35, 176, <b>202</b>
		8,4	35, 74, 76, 104, 110, 123, 140, 166, 176, <b>202</b>
		10,1	35, 74, 140, 166, 176, <b>202</b>



	249	6,1	35, <u>190</u> , <u>218</u>
	247	6,9	35, 98, 123, 166, <b>202</b>
		9,8	35, 74, 166, <b>202</b>
		14,1	35, 74, 166, <b>202</b>
	263	7,0	35, 110, 118, 146, 154, 182, <u>190</u> , <u>218</u>
	263	12,7	35, 45, 124, 160, 217
	261	16,3	35, 58, 74, 110, 166, 176, <b>202</b>
		25,9	35, 74, 166, 176, <b>202</b>
	245	29,6	35, 58, 160, 188, 217

A 199  $m/z$  értékkel rendelkező vegyület a diuron deklórozott és hidroxilált változata, melyben az egyik terminális  $\text{CH}_3$ -csoport oxidált formában ( $-\text{H}$ ) van jelen. Ez a leginkább poláros termék, mely 2,0 perc elúciós idővel volt látható a kromatogramon. 213  $m/z$  értékkel a diuron egyszeresen hidroxilált, deklórozott izomerjeit mutattuk ki 2,3 és 3,4 perc elúciós időkkal. E termékek jellegzetessége a 168  $m/z$  értékkel megjelenő intenzív leányion, melyet már monuron bomlástermékei során is észleltünk a fragmentálás során. Eddigi tapasztalatok alapján ez az ionizációs kamrában lejátszódó termikus bomlás eredménye. A termékek közül négy esetben feltételezhető, hogy kétszeresen hidroxilált molekulát takarnak. 249, 263 és 277  $m/z$  értékkel 6,1; 7,0 és 5,3 perc elúciós időknél jelentkező termékeknél valószínű, hogy az aromás gyűrű kétszeres hidroxileződése játszódott le, különbség csupán a fenilkarbamid oldalláncban mutatkozik. Mindhárom molekula fragmensei között megtalálni a 190 és 218

$m/z$  értékű töredékionokat. A 12,7 perc elúciós időnél megjelenő, 263  $m/z$  értékű termék esetén a kétszeres hidroxileződés feltételezhetően az egyik láncvégi  $\text{CH}_3$ -csoporton játszódik le, az aromás gyűrű és a hozzá kapcsolódó kettő Cl-atom változatlan formában van jelen. A diuron egyszeresen hidroxilált izomerjeit 247  $m/z$  értékkel 6,9; 9,8 és 14,1 perc elúciós időnél mutattuk ki. 261  $m/z$  értéknél (16,3 és 25,9 perc) szintén egyszeresen hidroxilált termékek jelennek meg, melyekben valamelyik terminális  $\text{CH}_3$ -csoportja oxidált formában van jelen. A diuron egyszeresen hidroxilált termékeinek fragmentálása során minden esetben megjelenik a 202  $m/z$  értékű leányion, amely szintén a termikus bomlás következményének tudható be.

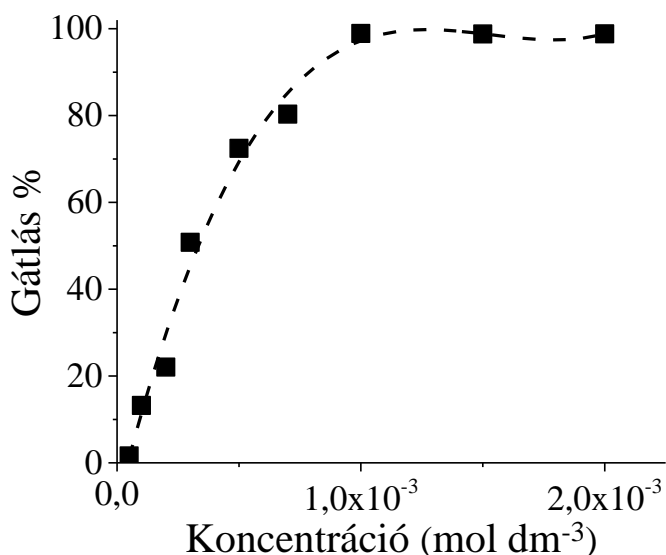
Más AOP módszerek alkalmazásakor is azonosították a diuron bomlása során keletkező termékeket (heterogén fotokatalízis  $\text{TiO}_2$ -dal, Fenton és a biológiai oxidáció kombinációja, elektro-Fenton és ózon/ $\text{H}_2\text{O}_2$  módszerek). Összehasonlítva az általunk észlelt termékekkel, a 249, 263 és 277  $m/z$  értékű dihidroxilált és diklórozott, valamint a 233  $m/z$  értékű egyszeresen hidroxilált és a láncvégi  $\text{CH}_3$ -csoporton oxidált termékekről az irodalom nem számol be. A bomláskor keletkező kisebb molekulatömegű fototermékek meghatározását [99, 108] GC-MS módszerrel végezték. E kisebb molekulatömegű termékek között találtak fenil-izocianátot, 3,4-diklór-fenilizocianátot és 3,4-diklór-anilint heterogén fotokatalízises kísérletekben, míg fenolt, 3,4-diklórfenolt, benzokinont, hidroxibenzokinont és 3,4-dikórbenzolt is kimutattak Fenton és biológiai oxidáció együttes alkalmazásakor GC-MS módszerrel [108]. Az általunk alkalmazott mérőegyüttest nem tudtuk alkalmazni ilyen kis molekulatömegű termékek kimutatására, az csupán a bomlás kezdeti szakaszán keletkező molekulák meghatározására és azonosítására volt alkalmas.

A három vegyület bomlása során keletkező termékek alapján elsősorban az aromás gyűrű hidroxileződése játszódik le, mely során mono- és dihidroxilált termékek is keletkeznek. A termékek fragmenseinek tanulmányozásakor érdemes kiemelni a fenil-izocianát típusú töredékionokat melyek a tömegspektrométerben negatív ionizációs módban jelennek meg. Pozitív ionizációs módban nem tapasztaltuk az ezeknek megfelelő  $m/z$  értékű leányionokat. Fenuron bomlástermékeinél 134, monuron termékeinél 134 és 168, diuron termékeinél 168 és 202  $m/z$  értékkel jelennek meg ezek az leányionok. A fent említett, egyes fragmensek közötti különbség 34, mely alapján ezek csupán a klóratomok számában különböznek. Fenuron és diuron dihidroxilált termékei esetében 150 és 218  $m/z$  értékű fragmenseket is észleltünk, melyek a fenil-izocianát típusú fragmensek dihidroxilált megfelelői ( $m/z$  134+OH = 150,  $m/z$  202+OH = 218) lehetnek.

## 5.6. A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–tartalom és a toxicitás kapcsolata

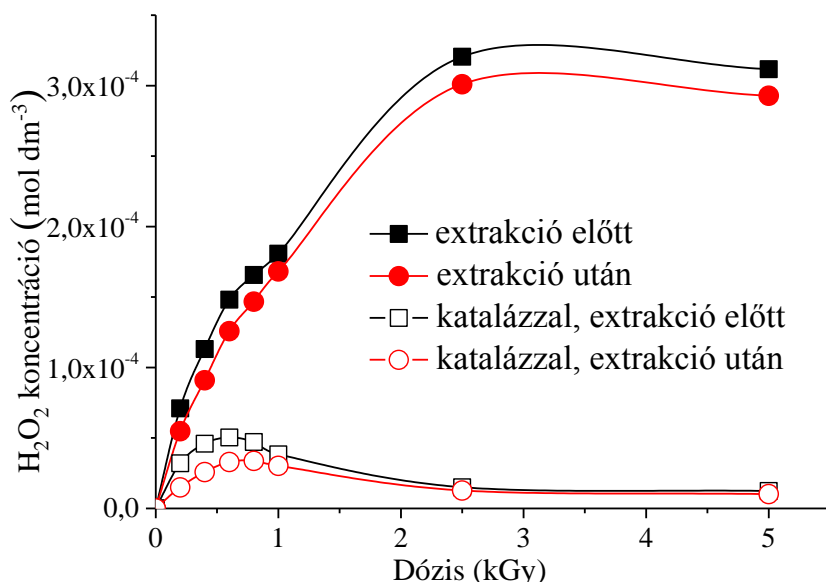
Ebben a fejezetben a vizsgált peszticidek bomlása során keletkező termékek és a víz radiolíziséből származó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> környezetre gyakorolt hatását elemzem. Az oldatok kiindulási koncentrációja  $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  volt, az elnyelt dózisok értéke 0,2 és 5 kGy között változott. Az ökotoxikológiai mérésekkor *Vibrio fischeri* mélytengeri baktériumtörzset alkalmaztunk tesztorganizmusként: a mintaelőkészítést és mérést a kísérleti részben leírt módon végeztük. A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentrációjának meghatározásakor Merck tesztet használtunk.

Ahogy már az irodalmi részben is szó esett róla, a víz radiolízise során H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> keletkezik molekuláris terméként. A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> toxikus vegyület, ekképpen jelenléte zavaró a biológiai tesztekben, így az általunk végzett ökotoxikológiai mérésekkor is. Ennek bizonyítására első lépésben különböző koncentrációjú ( $5 \times 10^{-5}$ – $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oldatok *Vibrio fischeri* baktériumtörzsre gyakorolt hatását tanulmányoztuk (24. ábra). A baktérium lumineszcenciájának a vizsgált anyag hatására bekövetkező változásából meghatároztuk a gátlás mértékét: minél nagyobb ez az érték, annál nagyobb a vizsgált minta toxicitása. A gátlás % –koncentráció görbe alapján a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> egyértelműen toxikus anyagként jellemezhető. A mérési pontok telítési görbét eredményeznek, a koncentráció növelésével a gátlás mértéke eléri a 100%-t ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Azonban, kis H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentrációnál ( $< 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) a gátlás mértéke olyan kis mértékű, hogy a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zavaró hatása szinte elhanyagolható a biológiai mérésekben.



24. ábra: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentráció–gátlás % függés vizsgálata *Vibrio fischeri* baktériumtörzsre, inkubációs idő 30 perc.

A toxicitási méréseket megelőzően vizsgáltuk az egyes minták  $\text{H}_2\text{O}_2$ -tartalmát. Annak céljából, hogy kiszűrjük a mintákban lévő szerves molekulák zavaró hatását, LLE-t követően is meghatároztuk a minták  $\text{H}_2\text{O}_2$ -tartalmát. A mért  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentráció 0 és  $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  között változott a kiindulási és besugárzott mintákban. A mért koncentrációkat a fenuron példáján szemléltetem (25. ábra). A  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentráció monoton növekedése tapasztalható a dózis függvényében, maximális koncentráció ( $c = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 2,5 kGy dózis hatására érhető el. A dózis további növelésével a  $\text{H}_2\text{O}_2$ -tartalom csökken. Az LLE-t követően kisebb  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentrációkat mértünk mintáinkban. Az eltérés mértéke 5–25 %, mely a dózis növelésével folyamatosan csökkent. 1 kGy vagy annál nagyobb dózisú besugárzáskor a különbség szinte elhanyagolható volt.



25. ábra:  $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú, levegővel telített fenuron oldatban keletkező  $\text{H}_2\text{O}_2$  tartalom változása a növekvő dózis függvényében. A méréseket megismételtük extrakciót, illetve a  $\text{H}_2\text{O}_2$  eltávolítást követően is.

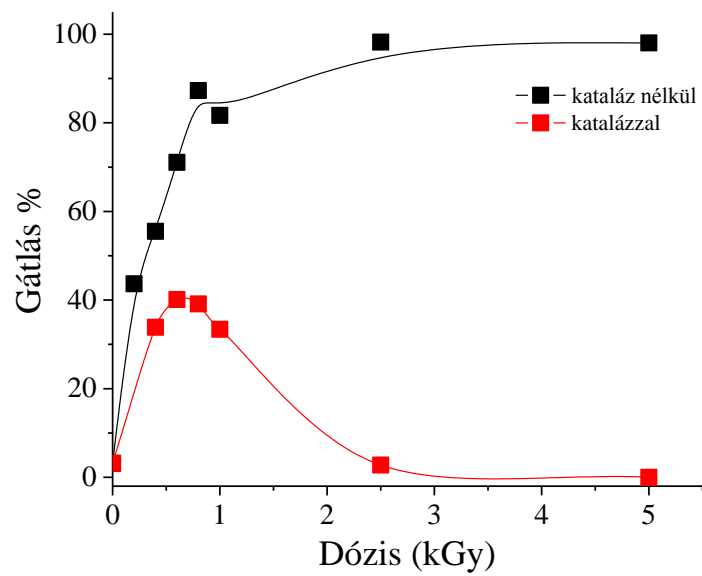
Az előzőekben már tárgyaltuk, hogy  $\gamma$ -radiolízis hatására elsősorban hidroxilált termékek, azaz fenol típusú molekulák keletkeznek. A Merck teszt alkalmazásakor a  $\text{Cu(II)}$ -ionok nemcsak a  $\text{H}_2\text{O}_2$ -dal, hanem a radiolízis során keletkező bomlástermékekkel is reakciókba léphetnek [146]. Ez utóbbi esetben az aromás gyűrűhöz kapcsolódó OH-csoport oxidációja következhet be. Ahogy csökken a hidroxilált termékek mennyisége az oldatban, annál nagyobb pontossággal alkalmazható a Merck teszt radiolízissel kezelt mintákban.

A 24. és 25. ábra eredményei alapján levonható az a következtetés, hogy ekkora  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentráció ( $0\text{--}3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) akár 50 %-os gátlást is okozhat az ökotoxikológiai vizsgálatokban. Ennek megfelelően a bomlás során keletkező termékek környezetre

gyakorolt hatásának tanulmányozása igen nehéz feladat: a  $\text{H}_2\text{O}_2$  eltávolítása fontos mintaelőkészítési lépés a toxicitási vizsgálatokat megelőzően. Az eltávolításhoz kataláz oldatot használtunk és a Merck teszt segítségével vizsgáltuk az eltávolítás hatékonyságát. A 25. ábrán a katalázal végzett kísérletek eredményei is megtekinthetők. Az eltávolítás hatékonysága az elnyelt dózis függvényében egy maximumgörbével jellemezhető. A mért legnagyobb  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentráció  $\sim 5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  volt, mely 0,6 kGy elnyelt dózis, valamint kataláz hozzáadását követően maradt meg az oldatban. Ekkora  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentráció mintegy 2 %-os gátlást mutatott a vizes  $\text{H}_2\text{O}_2$  oldatokban (24. ábra), így a *Vibrio fischeri* gyakorolt hatása az oldatban maradó  $\text{H}_2\text{O}_2$ -nak elhanyagolhatónak tekinthető.

Másik fontos szempont a  $\text{H}_2\text{O}_2$  eltávolítása során, hogy a kataláz jelenléte hatással van-e a minta összetételére? Kérdés, hogy játszódhatnak-e le reakciók a kataláz és a vizsgált célvegyületek, valamint bomlástermékei között. Ennek megállapítására UV-Vis spektroszkópiát alkalmaztunk és összehasonlítottuk az ionizáló sugárzással kezelt minták színeképeit a kataláz hozzáadása előtt és után. Az eredmények nem mutattak különbséget az egyes minták fényelnyelési színeképe között, mely arra utal, hogy oxidációs folyamatok nem játszódhatnak le a kataláz és a minta szerves komponensei között.

Az akut toxicitási méréseket a kísérleti részben leírt módon végeztük el mindhárom vegyületre. A méréseket megismételtük kataláz hozzáadását követően is. Az eredményeket a fenuron példáján mutatom be (26. ábra). A kiindulási koncentráció  $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  volt, melyeknek gátlása 5–20 % között változott a célvegyületekre nézve. Ekkora gátlás esetén a vizsgált anyagok nem tekinthetők toxikusnak. Azonban, a dózis növelésével monoton növekedés figyelhető meg; a görbe telítési jelleget mutat. 2,5 és 5 kGy elnyelt dózis hatására a minták toxicitása közel 100 %-os gátlással jellemezhető. A megnövekedett gátlást a keletkező végtermékek és a  $\text{H}_2\text{O}_2$  is okozhatja. Kataláz hozzáadását követően azonban a minták  $\text{H}_2\text{O}_2$ -tartalma minimális szintre csökken (ahogy a 25. ábrán is látható), így lényegében a keletkező végtermékek toxicitását mérjük. A termékek toxicitása maximumgörbével írható le, a maximális gátlás (35–40 %) 0,4–0,8 kGy elnyelt dózis hatására mérhető, a  $\text{H}_2\text{O}_2$  eltávolítást követően. Ezek alapján megállapítható, hogy a radiolízis hatására a kiindulási vegyületnél toxikusabb anyagok keletkeznek kis dózisok alkalmazásával, míg a dózis növelésével a gátlás szinte 0 %-ra csökken.



26. ábra: A 0–5 kGy dózissal besugárzott,  $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú fenuron oldat elnyelt dózis–gátlás görbéje.

## 6. Összefoglalás

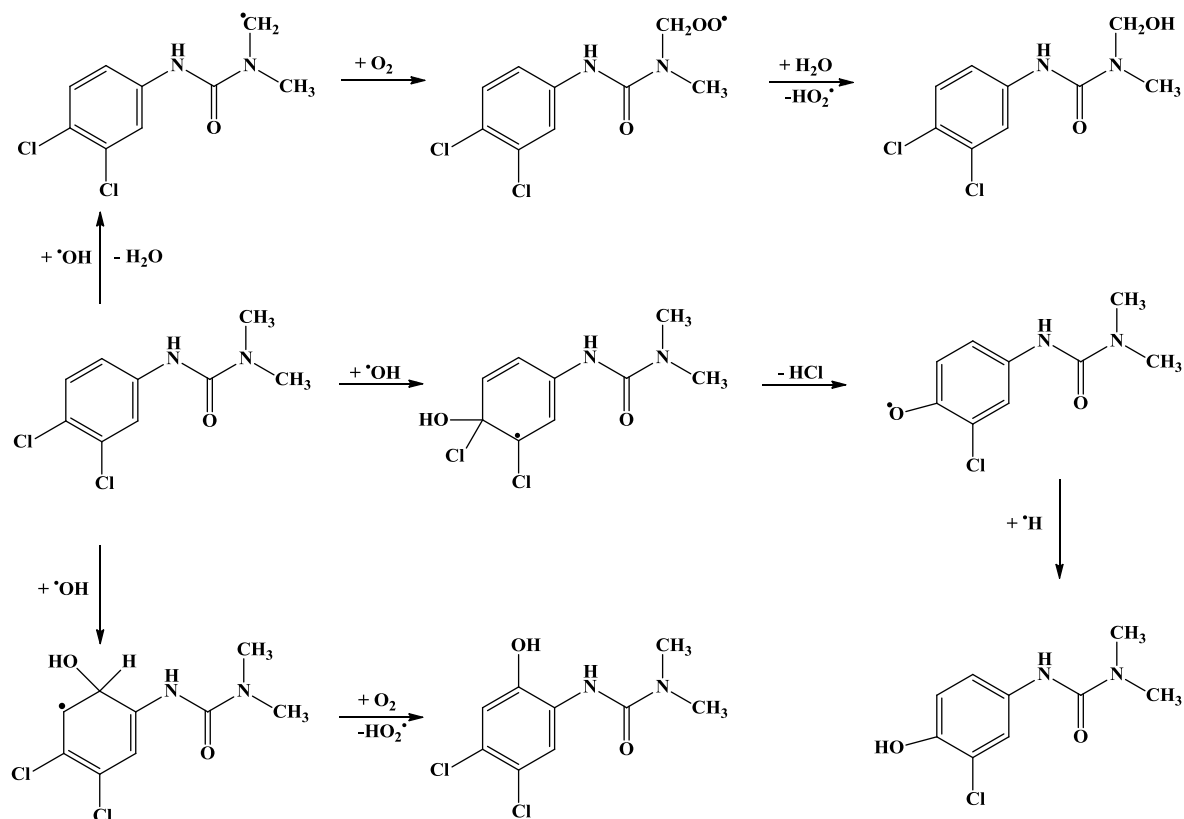
Doktori disszertációmban három fenilkarbamid herbicid (fenuron, monuron és diuron) nagyenergiájú ionizáló sugárzás hatására lejátszódó reakcióit vizsgáltuk híg vizes oldatokban. A lebontás hatékonyságát különböző paraméterek meghatározásával hasonlítottuk össze, ezek elsősorban a víz- és szennyvízanalitikában használatos összegparaméterek mint a spektrofotometria, KOI, TOC, TN, AOX és  $\text{Cl}^-$ -tartalom mérése voltak. Emellett külön hangsúlyt fektettünk a bomlási mechanizmus feltérképezésére, melyhez impulzusradiolízis és HPLC–MS/MS mérések nyújtottak segítséget. Végül a  $\text{H}_2\text{O}_2$ -tartalom és a toxicitás kapcsolatát vizsgáltuk e három vegyület besugárzásakor.

A legtöbb vizsgálati módszer során levegővel telített mintákat sugároztunk be, melyekben a  $\cdot\text{OH}$  és a  $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$  gyökpár vett részt a bomlási folyamatok iniciálásában. Ilyen közegben valós körülmények között tudtuk tanulmányozni az ionizáló sugárzás hatását a vizsgált peszticidekre. Emellett, a víz radiolízise során keletkező reaktív gyökök reakcióit külön-külön is vizsgáltuk különböző reakciókörülmények között, hogy egy átfogóbb képet kapjunk a bomlási folyamatokról.

A köztitermékek nyomonkövetésekor oxidáló és redukáló körülmények között vizsgáltuk a célvegyületek reakcióit. Oxidáló körülmények között hidroxí-ciklohexadienil – mely a hidroxilezési folyamat eredménye –, míg redukáló körülmények között ciklohexadienil típusú gyökös köztitermékek keletkeznek. A klórozott vegyületek reakcióikor a hidratált elektron ( $e_{\text{aq}}^-$ ) a klóratomok lehasadását is eredményezheti. Mindkét körülmény alkalmazásával meghatároztuk az egyes reakciókra jellemző sebességi együtthatókat is. A  $\cdot\text{OH}$  reakciói során  $5,8 (\pm 0,3) \times 10^9$  és  $8,3 (\pm 0,6) \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  között változtak a másodrendű sebességi együttható értékek, fenuron esetén tapasztaltuk a legnagyobb sebességi együtthatót. Reduktív körülmények között azonban a diuron bomlása jellemezhető a legnagyobb sebességi együtthatóval ( $10 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Ez azzal magyarázható, hogy a nukleofil reakció sebességét jelentősen megnöveli az elektronszívó tulajdonságú klóratomok jelenléte.

Ahogy már az impulzusradiolízis eredményekből is sejthető volt, oxidáló körülmények között (az oxidáció kezdeti szakaszán) a fő reakció a hidroxilezés, melyben a kiindulási vegyület hidroxilált származékai keletkeznek. E termékek kialakulását és eltűnését a spektrofotometriás és HPLC–MS/MS mérések is igazolták. A fényelnyelési színeképeken megjelenő új elnyelési sáv e termékek jelenlétére utalhat minden olyan közegben, ahol az oxidáló tulajdonságú  $\cdot\text{OH}$  részt vesz reakciópartnerként. Továbbá, a

hidroxileződés során keletkeznek egyszeres és kétszeres hidroxilált termékek is mindhárom vegyület bomlásakor. Az  $\cdot\text{OH}$  támadása során aromás OH–addíció és a karbamid oldallánc terminális  $\text{CH}_3$ –csoportjának oxidációja is lejátszódhat. A vizsgált vegyületekre jellemző bomlási sémát a diuron példáján szemléltetem a 27. ábrán az impulzusradiolízis és HPLC–MS/MS eredmények alapján.



27. ábra: Diuron kezdeti bomlási sémája

A klórozott vegyületek bomlásakor a redukzív deklórozás is a bomlási mechanizmus részét képezi, melyet nemcsak a tömegspektrometriás, hanem a spektrofotometriás és a klórtartalom vizsgálatára irányuló mérések is bizonyítottak. A fényelnyelési színeképeken a besugárzás hatására az egyes peszticidekre jellemző gerjesztési sáv eltolódása figyelhető meg a rövidebb hullámhosszak felé a klórtartalmú mintákban. A célvegyületek elnyelési sávjának maximumához tartozó hullámhossz értékek csökkennek a klóratomok számával: diuron > monuron > fenuron. Így feltételezhető, hogy az eltolódás a deklórozás következménye. Emellett, az AOX és  $\text{Cl}^-$ –tartalom mérések arra utaltak, hogy a szervesen kötött klórtartalom csökkenése együttjár a  $\text{Cl}^-$ –k felszabadulásával, mely levegővel telített mintákban volt a legjelentősebb (0,15 és 0,10  $\mu\text{mol J}^{-1}$  diuronra és monuronra). A  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  mint redukáló gyök is hozzájárulhat a deklórozási folyamatokhoz: a két elektronszívó klóratom



jelenléte mintegy négyszeresére növeli a hozamot ( $0,08 \mu\text{mol J}^{-1}$ ) a diuron tartalmú mintákban a monuron tartalmú mintákhoz ( $0,02 \mu\text{mol J}^{-1}$ ) képest.

Az oxidáció és a mineralizáció tanulmányozásakor a KOI és TOC mérések szolgáltattak segítséggül, melyek alapján meghatároztuk ezek dóziszfüggését, valamint az oxidációs hatékonyságot is levegővel telített oldatokban. A KOI dóziszfüggése alapján lineáris csökkenés figyelhető meg kis dózisok esetén, míg  $1 \text{ kGy}$  vagy annál nagyobb dózis hatására lineáristól eltérő viselkedés észlelhető. Ennek az az oka, hogy nagy dózisok alkalmazásakor a gyűrűfelnírási reakciókat követően kis molekulatömegű, szerves savak keletkeznek, melyek lebontása radiolízissel már nehezebb feladat. Az oxidáció kezdeti szakaszára  $6, 10$  és  $12 \text{ mg dm}^{-3} \text{ kGy}^{-1}$  sebességértékeket kaptunk fenuronra, monuronra és diuronra, mely alapján arra következtethetünk, hogy a klóratomok jelenléte növelheti az oxidáció sebességét. Hasonló trend figyelhető meg a mineralizációs sebességek összehasonlításakor is. Azonban fontos kiemelni, hogy oxidációkor nagyobb mértékű a csökkenés, hiszen az oxigén–szén arány nő, míg a minták TOC–tartalma minimálisan csökken. A TOC–hoz hasonlóan a TN is alig változik, oxidált mintákban a nitrogén oldott formában van jelen.

Munkánk második részében a kezelt minták toxicitásának változása és a radiolízis során keletkező  $\text{H}_2\text{O}_2$ –tartalom között kerestünk összefüggést. Mindhárom vegyület esetén azt tapasztaltuk, hogy  $\text{H}_2\text{O}_2$  keletkezik és koncentrációja monoton nő a dózis függvényében, a mért maximális koncentráció  $3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  volt, mely  $\sim 2,5 \text{ kGy}$  dóziséval besugárzással érhető el. A toxicitási eredmények a  $\text{H}_2\text{O}_2$  mérésekhez hasonlóan telítési görbét eredményeztek,  $1 \text{ kGy}$  hatására már közel  $100 \%$ –os gátlás érhető el a vizsgált mintákban. A gátlás a keletkező végtermékek és a  $\text{H}_2\text{O}_2$  következménye is lehet. Ennek felderítéséhez, a mintában lévő  $\text{H}_2\text{O}_2$ –ot kataláz hozzáadásával kíséreltük meg eltávolítani és megismételtük a méréseket. A  $\text{H}_2\text{O}_2$  meghatározás eredményei azt mutatták, hogy kataláz hozzáadását követően is maradt  $\text{H}_2\text{O}_2$  az oldatban, melynek dóziszfüggése maximumgörbét eredményezett. Azonban, a tapasztalt koncentrációban a  $\text{H}_2\text{O}_2$  toxikus hatása szinte elhanyagolható. Ennek megfelelően, a toxicitási vizsgálatokkor kizárólag a végtermékek toxikus hatását mérjük kataláz hozzáadását követően. Az eredmények azt mutatták, hogy a kiindulási vegyülethez képest toxikusabb termékek keletkeznek kis dózisok hatására; a dózis növelésével azonban a toxikus jelleg megszűnik.

A fent összefoglalt eredmények alapján levonható az a következtetés, hogy a radiolízis hatékony módszer az általunk vizsgált fenilkarbamid herbicidek eltávolítására. Mivel ezek a környezeti szennyezők kisebb mennyiségben ugyan, de előfordulnak a vizekben és szennyvizekben egyaránt, érdemes lenne e technikát kombinálni a

szennyvízkezelés során alkalmazott eleveniszapos biológiai tisztítással. Gyakorlati megvalósítás szempontjából elektrongyorsítóval kivitelezhető a technika, melyekre már ipari berendezések is működnek Dél-Koreában és Kínában.

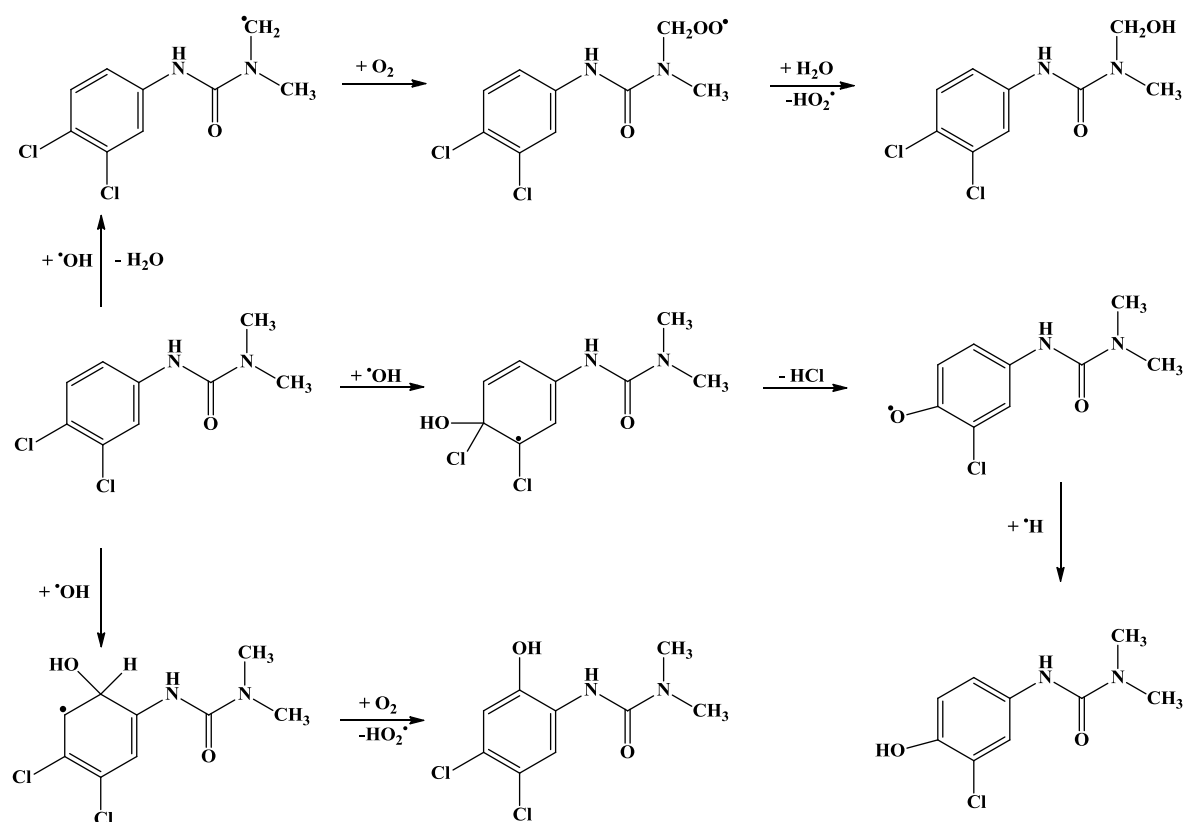
## 7. Summary

In the dissertation the high energy ionizing radiation induced reactions of three phenylurea herbicides (fenuron, monuron and diuron) were studied in dilute aqueous solutions. The efficiency of decomposition was compared using such measurements that are often applied in water and waste water analysis like spectrophotometry, chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), adsorbable organic halogens (AOX) and  $\text{Cl}^-$  release. The decomposition mechanism was examined by using pulse radiolysis for characterizing the intermediates and HPLC–MS/MS for identifying the end-products. The relationship between  $\text{H}_2\text{O}_2$ -content and toxicity also was investigated in irradiated solutions.

Air saturated samples were irradiated in most of the experiments. In these reactions  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$  pair initiated the decomposition and the effects of ionizing radiation on pesticides studied were investigated under real conditions. Moreover, the effects of individual reactive intermediates forming during water radiolysis were also studied to get a more comprehensive picture about the decomposition.

The reactions of the pesticide molecules were examined under both oxidizing and reducing conditions to follow up the intermediates. Cyclohexadienyl type intermediates were shown to form under oxidizing and reducing conditions. The hydrated electron can result in the cleavage of C–Cl bond in the cases of chlorinated compounds. In  $\cdot\text{OH}$  reactions the second order rate coefficient varied between  $5,8 (\pm 0,3) \times 10^9$  and  $8,3 (\pm 0,6) \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , the highest rate coefficient was observed in the case of fenuron. However, the highest rate coefficient for hydrated electron reactions ( $10 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) was measured in the case of diuron under reducing conditions. This can be explained by the presence of electron-withdrawing chlorine atoms increasing significantly the rate of this nucleophile reaction. As it was predictable based on pulse radiolysis results, the main reaction is hydroxylation under oxidizing conditions (at the early stage of the reaction, i.e. at low doses), in the reaction hydroxylated derivatives of starting molecules can form. The formation and the decay of these compounds were also confirmed by spectrophotometric and HPLC–MS/MS measurements. On the UV spectra the new absorption band forming during radiolysis can refer to the presence of these products under all conditions when the oxidizing  $\cdot\text{OH}$  has contribution to degradation reactions. Singly and double hydroxylated products can form during hydroxylation in the cases of three compounds. Besides the aromatic ring  $\cdot\text{OH}$  may attack also the terminal methyl group on carbamide sidechain. The degradation mechanism

of pesticides studied was shown on the example of diuron (Fig. 27) based on pulse radiolysis and HPLC–MS/MS results.



27. Figure: Initial degradation scheme of diuron

During the degradation of chlorinated compounds the reductive dechlorination may also happen, this was confirmed not only by mass spectrometric but also spectrophotometric, AOX and chloride release measurements. The absorption band characteristic for each pesticide shifted to shorter wavelength in the chlorinated samples. The wavelength values belonging to the maximum of the absorption band of the starting molecules decrease with the number of chlorine atoms: diuron > monuron > fenuron. The shift observed in irradiated samples is the consequence of dechlorination. Moreover, AOX and  $\text{Cl}^-$  release experiments confirmed that the organic halogen content decreased with increasing  $\text{Cl}^-$  release, it was the most significant in aerated solutions (0,15 és 0,10  $\mu\text{mol J}^{-1}$  for diuron and monuron). The  $e_{\text{aq}}^-$  as reducing agent has some contribution also to the dechlorination processes, the presence of two electron withdrawing chlorine atoms resulted in four times higher  $\text{Cl}^-$  yield in diuron containing samples (0,08  $\mu\text{mol J}^{-1}$ ) than in samples with monuron (0,02  $\mu\text{mol J}^{-1}$ ).

In aerated solutions the rate of oxidation and mineralization and also the oxidation efficiency were characterized by COD and TOC measurements. The COD values showed a

linear dose dependence at low doses, the deviation from linearity was noticed above 1 kGy dose. This deviation was attributed to formation of smaller molecular mass organic acids following ring opening reactions at high doses, and the degradation of these fragmented parts is very slow. The oxygen consumption values for the initial part of oxidation were 6, 10 and 12 mg dm<sup>-3</sup> kGy<sup>-1</sup> for fenuron, monuron and diuron, respectively. These values show that the presence of chlorine atoms in the molecules increases the rate of oxidation. Similar trend can be observed for the rate values of mineralization. However, in the early period of the decomposition the decrease in COD was much higher than in TOC. During the oxidation the oxygen-to-carbon ratio increased considerably, whereas the carbon content decreased very slowly. The total nitrogen content (TN) of the solutions decreased just slowly during irradiation, the nitrogen remained in liquid phase in the oxidized samples.

In the second part of the work, the relationship between the toxicity and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> content formed in the radiolysis was established. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration monotonously increased in function of the dose for all the three molecules, the maximum concentration measured was  $3 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> at 2,5 kGy. The curve levelled off above this dose. The acute toxicity using the *Vibrio fischeri* test showed almost 100 % inhibition at 1 kGy. This high inhibition was attributed to formation of toxic organic molecules and also to the produced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Thus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> content in the samples was attempted to remove adding catalase to clarify this picture. Catalase was found to remove H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> efficiently, and the amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remained in the solutions after the treatments did not disturb the evaluation of toxicity of the organic products. The results showed at the beginning of the treatment (radiolysis) more toxic compounds are produced as the starting molecules. At the same time the toxicity disappeared with increasing dose.

Based on conducted experiments, radiolysis is an effective method for the removal of phenylureas studied from aqueous solutions. Because these pesticides can reach water and wastewater in small amounts it is recommended to combine the activated sludge process used in wastewater treatment with an AOP process, e.g. with irradiation treatment. From the aspect of practical implementation this treatment can be carried out with high power electron accelerators which are now applied in industrial plants in South-Korea and China.

## 8. Tézisek

1. **A fenuron, monuron és diuron vizes oldatokban radiolízissel oldott  $O_2$  jelenlétében bontható a legnagyobb sebességgel.** A víz radiolízisekor keletkező hidroxil gyökök reakcióiban szénen–centrált gyökök jönnek létre, melyek reagálnak a vízben oldott oxigénnel szerves peroxi gyököket képezve. A hidratált elektronok és hidrogén atomok az oldott  $O_2$ -nel perhidroxilgyök/szuperoxid gyökanion párt képeznek, ami szintén megnöveli az oxidáció sebességét és a bomlás hatékonyságát is. A deklórozás hozama is a levegővel telített oldatokban volt a legnagyobb. (1., 2. és 3. közlemény)
2. **A radiolízis során a szubsztrátum és a hidroxilgyök közötti reakció a domináns.** Az egyes reaktív gyökök vizsgálatakor a legnagyobb hozamot levegővel telített oldatokban mértük, a legnagyobb hozzájárulása a bomlási folyamatokhoz a hidroxilgyököknek volt. Ezt erősítik meg az azonosított reakciótermékek is. (1., 2. és 3. közlemény)
3. **A hidroxil gyökök reakcióiban első lépésként főként hidroxí–ciklohexadienil típusú gyökök keletkeznek.** Az átmeneti köztitermék fényelnyelési színeképeken a keletkező gyök fényelnyelési sávja 300 és 400 nm között jelent meg  $\sim 3000\text{--}5000\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  maximális abszorpciós együtthatóval, mely a hidroxí–ciklohexadienil típusú gyökre jellemző. (1., 2. és 3. közlemény)
4. **Az impulzusradiolízis eredmények alámásztották, hogy a hidratált elektron reakciói során a klóratomok jelenléte megnöveli a nukleofil reakció sebességét: monuron esetében kétszer, míg diuron vizsgálatakor tízszer nagyobb sebességi együtthatót mértünk a fenuronra kapott eredményhez képest.** A felszabaduló kloridionok mennyiségére vonatkozóan eredmények is ezt erősítették meg: a számított hozam értéke mintegy négyszerese volt a diuron tartalmú mintákban a két klóratom erősebb elektronszívó hatásának köszönhetően, mint a monuron oldatokban. (2. és 3. közlemény)
5. **Megállapítottam, hogy a klórozott szubsztrátumok radiolízise során a klórtartalmuk csökkenése valamint a kloridionok keletkezése a levegővel telített**

**oldatokban azonos sebességű, a klórtartalom teljes egészében kloridionként lesz jelen a reakció után. (2. és 3. közlemény)**

6. **Megállapítottam, hogy a radiolízis során keletkező  $\text{H}_2\text{O}_2$  zavarja a toxicitási méréseket, ezért eltávolítását kataláz enzimmel végeztem, így a szubsztrátum átalakulásával kapott vegyületek toxicitását lehetett meghatározni.** Ennek megfelelően, kis dózisok alkalmazásánál a kiindulási molekulánál toxikusabb termékek keletkeznek, nagyobb dózis hatására a minták toxikus jellege megszűnik. (1. közlemény)

## 9. Theses of PhD dissertation

1. **In aqueous solutions the pesticides studied, fenuron, monuron and diuron can be decomposed by radiolysis with the highest efficiency in the presence of dissolved O<sub>2</sub>.** In the <sup>•</sup>OH reactions carbon centered radicals form that transform to organic peroxy radicals reacting with dissolved oxygen. The further reactions result in the formation of peroxides, phenols, etc, but ring fragmentation also proceeds. The hydrated electron and hydrogen atom, forming also during water radiolysis, in reacting with dissolved oxygen are converted to superoxide/perhydroxyl radical pair. These species increase both the rate of oxidation and the efficiency of the decomposition. The yield of chloride release was the highest in aerated solutions. (Publications 1, 2 and 3)
2. **The reaction between the substrate and the hydroxyl radical has the highest contribution to the degradation as it was shown in pulse radiolysis experiments.** This result was confirmed based on the identified products as well. (Publications 1, 2 and 3)
3. **In <sup>•</sup>OH reactions mainly hydroxy–cyclohexadienyl type radicals form in the first step.** On the transient absorption spectra the absorption band of the produced species appeared between 300 and 400 nm with ~3000–5000 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> maximum molar absorption coefficient, which is characteristic to hydroxy–cyclohexadienyl radicals. (Publications 1, 2 and 3)
4. **Pulse radiolysis results confirmed that the presence of chlorine atoms on the aromatic ring increases the rate of nucleophile attack in hydrated electron reactions: twice and ten times higher rate coefficients were measured for monuron and diuron, than for fenuron.** Additionally, in chloride release measurements the calculated yield was four times higher in diuron containing samples due the higher electron–withdrawing effect of two chlorine atoms than in samples with monuron. (Publications 2 and 3)
5. **During radiolysis of chlorinated compounds the decrease of adsorbable organic haloids content and the increase of chloride release take place with the same rate**



**in aerated solutions. The released chlorine atoms stabilize in the form of chloride ion.** (Publications 2 and 3)

6. **Hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) formed during radiolysis is found to disturb the ecotoxicological tests, so  $\text{H}_2\text{O}_2$  removal, e.g. by catalase, is a necessary step before the tests. The toxicity of the degradation products can be measured after  $\text{H}_2\text{O}_2$  removal.** At low doses some of the products are more toxic than the starting molecule, the toxic properties of the samples disappear at high doses. (Publication 1)

## 10. Tudományos közlemények jegyzéke és tudománymetriai mutatók

### a) A doktori dolgozat alapjául szolgáló közlemények

1. Kovács, K., Mile, V., Csay, T., Takács, E., Wojnárovits, L., 2014. Hydroxyl radical-induced degradation of fenuron in pulse and gamma radiolysis: kinetics and product analysis. *Environmental Science and Pollution Research* 21, pp. 12693–12700.  
IF: 2,76 Hivatkozás: 5 (független 1)
2. Kovács, K., He, S., Mile, V., Csay, T., Takács, E., Wojnárovits, L., 2015. Ionizing radiation induced degradation of diuron in dilute aqueous solution. *Chemistry Central Journal* 9, DOI:10.1186/s13065-015-0097-0.  
IF: 2,552 Hivatkozás: 4 (független 1)
3. Kovács K., He, S., Mile, V., Földes, T., Pápai, I., Takács, E., Wojnárovits, L., 2016. Ionizing radiation induced degradation of monuron in dilute aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry* 124, pp. 191–197.  
IF: 1,207 Hivatkozás: 2

### b) Egyéb közlemények

4. Illés, E., Tegze, A., Kovács, K., Sági, Gy., Papp, Z., Takács, E., Wojnárovits, L., 2017. Hydrogen peroxide formation during radiolysis of aerated aqueous solutions of organic molecules. *Radiation Physics and Chemistry* 134, pp. 8–13.  
IF: 1,207 Hivatkozás: 0
5. Sági, Gy., Kovács, K., Bezsenyi, A., Csay, T., Takács, E., Wojnárovits, L., 2016. Enhancing the biological degradability of sulfamethoxazole by ionizing radiation treatment in aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry* 124, pp. 179–183.  
IF: 1,207 Hivatkozás: 3 (független 3)
6. Mile, V., Harsányi, I., Kovács, K., Földes, T., Takács, E., Wojnárovits, L., 2017. Hydroxyl radical induced transformation of phenylurea herbicides: A theoretical study. *Radiation Physics and Chemistry* 132, pp. 16–21.  
IF: 1,207 Hivatkozás: 0
7. Alapi, T., Simon, G., Veréb, G., Kovács, K., Arany, E., Schrantz, K., Dombi, A., Hernádi, K., 2015. Toxicology Aspects of the Decomposition of Diuron by

Advanced Oxidation Processes. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry* **43** (1), pp. 25–32.

IF: 0

Hivatkozás: 0

8. Alapi, T., Simon, G., Kovács K., 2015. Endokrin hatású fenil-urea peszticidek eltávolítása kiegészítő víztisztítási módszerekkel. *Magyar Kémikusok Lapja* **70**:(10) 314–318.

IF: 0

Hivatkozás: 0

9. Kovács, K., Farkas, J., Veréb, G., Arany, E., Simon, G., Schrantz, K., Dombi, A., Hernádi, K., Alapi, T., 2016. Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of phenylurea herbicides. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* **51** (4), pp. 205–214.

IF: 1,57

Hivatkozás: 2 (független 1)

### c) Konferenciakiadványok

10. Sági Gy., Kovács K., Bezsenyi A., Csay T., Takács E., Wojnárovits L., 2015. Enhancing the biological degradability of sulfamethoxazol by ionizing radiation treatment in aqueous solution. *In: Szentmiklósi László (szerk.) Őszi Radiokémiai Napok 2015. Konferencia helye, ideje: Balatonszárszó, Magyarország, 2015.10.19–2015.10.21. Budapest: Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE), pp. 47–52. (ISBN:[978-963-9970-59-5](#))*
11. Kovács K., Takács E, Wojnarovits L., 2014. Fenilkarbamid herbicidek lebontása vizes oldatban nagyenergiájú sugárzással. *In: Szentmiklósi L (szerk.) Őszi Radiokémiai Napok. Konferencia helye, ideje: Balatonszárszó, Magyarország, 2014.10.13–2014.10.15. Budapest: Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE), pp. 44–48. (ISBN:978-963-9970-50-2)*
12. Kovács K., Mile V., Takács E., Wojnárovits L., 2013. Fenuron lebontása vizes oldatban nagyenergiájú sugárzással. *In: Szentmiklosi L (szerk.) XIX. Őszi Radiokémiai Napok. Konferencia helye, ideje: Eger, Magyarország, 2013.10.16–2013.10.18. Budapest: Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE), pp. 91–95. (ISBN:[978-963-9970-42-7](#))*
13. Kovács K., Alapi T., Dombi A., 2012. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások fenilurea peszticidek vizes oldatainak kezelése során. *In: Endrődi Balázs (szerk.)XXXV. Kémiai Előadói Napok. Konferencia helye, ideje: Szeged,*

Magyarország, 2012.10.29–2012.10.31. Szeged: JATEPress Kiadó, pp. 176–180.  
(ISBN:[978-963-315-099-3](#))

14. Arany E., Kovács K., Méreg A., Alapi T., Farkas J., Dombi A., 2012. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmazása peszticid tartalmú vizek utókezelésére. In: Jurecska L, Kiss Á (szerk.). Környezettudományi Doktori Iskolák Konferenciája 2012. Konferencia helye, ideje: Budapest, Magyarország, 2012.08.30-2012.08.31. Budapest: Eötvös Loránd Tudományegyetem, 2012. pp. 184–191.  
(ISBN:[978-963-284-242-4](#))

Összesített impakt faktor: 11,387

Hivatkozások száma: 16 (független 6)

## 11. Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőimnek, Dr. Takács Erzsébetnek és Dr. Wojnárovits Lászlónak, hogy segítségükkel betekintést nyerhettem a sugárkémia rejtelmeibe, valamint szakmai tanácsokkal és iránymutatással segítették az eddigi évek munkáját.

Köszönöm Dr. Mile Viktóriának, akivel együtt kezdtünk el megismerkedni a sugárkémia alapjaival, hogy mindig mellettem állt és tartotta bennem a lelket, mikor problémák merültek fel a kísérletek során.

Köszönettel tartozom Dr. Homlok Renátának, aki megismertette velem az MTA EK Sugárkémiai Laboratóriumában használatos mérési módszereket és felejtethetlenné tette az itt eltöltött időszakot.

Köszönöm Sági Gyurinak a rengeteg szakmai és baráti beszélgetést, a közös munkát és támogatást, mely végigkísérte az elmúlt időszakot.

Köszönet illeti Gonter Katalint, Takács Lászlót és Hargittai Pétert, akik nélkül az impulzusradiolízis mérések nem készültek volna el.

Köszönöm Papp Zoltánnak a gamma radiolízises besugárzásokat, segítőkészségét, baráti támogatását és humorát.

Köszönettel tartozom Dr. Csay Tamásnak és Rácz Gergelynek a HPLC-MS/MS mérésekben nyújtott segítségükért. Szakmai tudásuk, türelmük és tanácsaik nagymértékben hozzájárult a szakmai fejlődésemhez.

Köszönöm Méhes Nórának, hogy mindig tartotta bennem a lelket és teljes vállszélességgel támogatott. Lelkesedése és barátsága sokat jelent nekem.

Szeretném megköszönni valamennyi munkatársamnak az eddig eltöltött éveket, támogatásukat, baráti beszélgetéseket és hogy felejtethetlenné tették az elmúlt időszakot a számomra.

Köszönöm az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramoknak (OTKA, CK 150802), valamint a Nemzetközi Atomenergia Ügynökségnek (16485) a kutatásban nyújtott támogatást.

Köszönöm a SZTE TTIK Környezatkémiai Kutatócsoport Laboratóriumának, hogy elvégezhettem az AOX méréseket.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném kifejezni hálámat családomnak, barátaimnak, akik mindig biztattak és erősítették bennem a hitet, hogy igenis képes vagyok befejezni tanulmányaimat.

## 12. Irodalomjegyzék

- [1] „A Tanács 91/414/EGK irányelve a növényvédő szerek forgalomba hozataláról”, 1991. július 15.
- [2] „1107/2009/EK rendelet a növényvédőszer forgalomba hozataláról valamint a 79/117/EGK és a 91/414/EGK tanácsi irányelvek hatályon kívül helyezéséről”, 2009. október 21.
- [3] „98/83 EK Ivóvíz Irányelv az emberi fogyasztásra szánt víz minőségéről”, 1998. november 3.
- [4] „201/2001 (X. 25.) kormányrendelet az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről”.
- [5] Abrantes, N., Pereira, R., Gonçalves, F., 2010. Occurrence of pesticides in water, sediments, and fish tissues in a lake surrounded by agricultural lands: concerning risks to humans and ecological receptors. *Water Air Soil Pollut.* **212**, pp. 77–88.
- [6] Comoretto, L., Chiron, S., 2005. Comparing pharmaceutical and pesticide loads into a small Mediterranean river. *Sci. Total Environ.* **349**, pp. 201–210.
- [7] Huber, A., Bach, M., Frede, H.G., 2000. Pollution of surface waters with pesticides in Germany: modeling non–point source inputs. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **80**, pp. 191–204.
- [8] Cerejeira, M.J., Viana, P., Batista, S., Pereira, T., Silva, E., Valério M.J., Silva, A., Ferreira, M., Silva–Fernandes. A.M., 2003. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Res.* **37**, pp. 1055–1063.
- [9] Kerle, E. A., Jenkins, J. J., Vogue, P. A., 1996. Understanding Pesticide Persistence and Mobility for Groundwater and Surface Water Protection. EM 8561, Oregon State University Extension Service.
- [10] Nowell, L. H., Capel, P. D., Dileanis, P. D., 1999. Pesticides in Stream Sediment and Aquatic Biota: Distribution, Trends and Governing Factors. Lewis Publishers, Boca Raton.
- [11] Logan, B. E., 1999. Environmental Transport Processes. John Wiley & Sons, New York.
- [12] Aksu, Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.* **40**, pp. 997–1026.
- [13] Darvas, B., Székács, A., 2010. Mezőgazdasági Ökotoxikológia. L’Harmattan Kft. Kiadó, pp. 100–104.

- [14] The University of Hertfordshire Pesticides Properties Database, PPDB. Agricultural Substances Databases Agriculture & Environment Research Unit. <http://http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb>.
- [15] Thurman, E.M., Bastian, K.C., Mollhagen, T., 2000. Occurrence of cotton herbicides and insecticides in playa lakes of the high Plains of West Texas. *Sci. Total Environ.* **248**, pp. 189–200.
- [16] Giacomazzi, S., Cochet, N., 2004. Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere* **56**, pp. 1021–1032.
- [17] Salvestrini, S., Di Cerbo, P., Capasso, S., 2002. Kinetics of the chemical degradation of diuron. *Chemosphere* **48**, pp. 69–73.
- [18] Tixier, C., Bogaerts, P., Sancelme, M., Bonnemoy, F., Twagilimana, L., Cuer, A., Bohatier, J., Veschambre, H., 2000. Fungal biodegradation of a phenylurea herbicide, diuron: structure and toxicity of metabolites. *Pest Manage. Sci.* **56**, pp. 455–462.
- [19] Tixier, C., Sancelme, M., Bonnemoy, F., Cuer, A., Veschambre, H., 2001. Degradation products of a phenylurea herbicide, diuron: synthesis, ecotoxicity, and biotransformation. *Environ. Toxicol. Chem.* **20**, pp. 1381–1389.
- [20] Tixier, C., Sancelme, M., Ait-Aissa, S., Widehem, P., Bonnemoy, F., Cuer, A., Truffaut, N., Veschambre, H., 2002. Biotransformation of phenylurea herbicides by a soil bacterial strain, *Arthrobacter* sp. N<sub>2</sub>: structure, ecotoxicity and fate of diuron metabolite with soil fungi. *Chemosphere* **46**, pp. 519–526.
- [21] Sørensen, S.R., Bending, G.D., Jacobsen, C.S., Walker, A., Aamand, J., 2003. Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicides in and below agricultural fields. *FEMS Microbiol. Ecol.* **45**, pp. 1–11.
- [22] Attaway, H. H., Camper, N.D., Paynter, M.J.B., 1982. Anaerobic degradation of diuron by pond sediment. *Pestic. Biochem. Phys.* **17**, pp. 96–101.
- [23] European Commission, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the council of 23 October 2000. Establishing a framework for Community action in the field of water policy.  
[http://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:5c835afb-2ec6-4577-bdf8-756d3d694eeb.0004.02/DOC\\_1&format=PDF](http://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:5c835afb-2ec6-4577-bdf8-756d3d694eeb.0004.02/DOC_1&format=PDF) (Utolsó megtekintés: 2017. 03. 17.)
- [24] U.S. Environmental Protection Agency, 2005. CCL 2. Second drinking water contaminant candidate list. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. <https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-2-ccl-2>. (Utolsó megtekintés: 2017. 03. 17.)

- [25] Ragsdale, N.N., Menzer, R.E., 1989. Carcinogenicity and Pesticides: Principles, Issues, and Relationships. American Chemical Society, Washington, DC.
- [26] List of Prohibited Pesticides, Sustainable Agriculture Network, November 2011.
- [27] Brahmia, O., Boulkamh, A., Sehili, T., Aguer, J.-P., Richard, C., 2002. Kinetics of photocatalytic decomposition of fenuron over TiO<sub>2</sub> in aqueous solution. *Int. J. Photoenergy* **4**, pp. 85–89.
- [28] Field, J.A., Reed, R.L., Sawyer, T.E., Martinez, M., 1997. Diuron and its metabolites in surface water and ground water by solid phase extraction and in-vial elution. *J. Agric. Food Chem.* **45**, pp. 3897–3902.
- [29] Dalton, R.L., Evans, A.W., Rhodes, R.C., 1966. Disappearance of diuron from cotton field soils. *Weeds* **14**, pp. 31–33.
- [30] Bozarth, G.A., Funderburk Jr., H.H., 1971. Degradation of fluometuron in sandy loam soil. *Weed Sci.* **19**, pp. 691–695.
- [31] Geissbühler, H., Martin, H., Voss, G., 1975. The substituted ureas. *In: Herbicides Chemistry, Degradation and Mode of Action*, 2nd edn. (Kearney, P.C. and Kaufman, D.D., Eds.), pp. 209–291. Marcel Dekker, New York.
- [32] Sørensen, S.R., Ronen, Z., Aamand, J., 2001. Isolation from agricultural soil and characterization of a *Sphingomonas* sp. able to mineralize the phenylurea herbicide isoproturon. *Appl. Environ. Microbiol.* **67**, pp. 5403–5409.
- [33] Lyons, C.D., Katz, S., Barha, R., 1984. Mechanisms and pathways of aniline elimination from aquatic environments. *Appl. Environ. Microbiol.* **48** (3), pp. 491–496.
- [34] Travkin, V., Baskunov, B.P., Golovlev, E.L., Boersma, M.G., Boeren, S., Vervoort, J., van Berkel, W.J.H., Rietjens, I.M.C.M., Golovleva, L.A., 2002. Reductive deamination as a new step in the anaerobic microbial degradation of halogenated anilines. *FEMS Microbiol. Lett.* **209**, pp. 307–312.
- [35] Osano, O., Admiraal, W., Klammer, H.J.C., Pastor, D., Bleeker, E.A.J., 2002. Comparative toxic and genotoxic effects of chloroacetanilides, formamidines and their degradation products on *Vibrio fischeri* and *Chironomus riparius*. *Environ. Pollut.* **119**, pp. 195–202.
- [36] Eriksson, E., Baun, A., Mikkelsen, P.S., Ledin, A., 2007. Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestrup Å, Denmark. *Desalination* **215**, pp. 187–197.



- [37] Green, P.G., Young, T.M., 2006. Loading of the herbicide diuron into the California water system. *Environ. Eng. Sci.* **23**, pp. 545–551.
- [38] Lapworth, D.J., Gooddy, D.C., 2006. Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England. *Environ. Pollut.* **144**, pp. 1031–1044.
- [39] Thomas, K.V., McHugh, M., Waldock, M., 2002. Antifouling paint booster biocides in UK coastal waters: input, occurrence and environmental fate. *Sci. Total Environ.* **293**, pp. 117–127.
- [40] Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2007. Pesticides analysed in rainwater in Alsace region (eastern France): comparison between urban and rural sites. *Atmos. Environ.* **41**, pp. 7241–7252.
- [41] Gooddy, D.C., Chilton, P.J., Harrison, I., 2002. A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil. *Sci. Total Environ.* **297**, pp. 67–83.
- [42] Claver, A., Ormad, P., Rodríguez, L., Ovelleiro, J.L., 2006. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemosphere* **64**, pp. 1437–1443.
- [43] Howard, P.H., 1991. Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Chelsea, MI: Lewis Publishers, pp. 9–21.
- [44] Villa, S., Migliorati, S., Monti, S.G., Vighi, M., 2012. Toxicity on the luminescent bacterium *Vibrio fischeri* (Beijerinck). II: response to complex mixtures of heterogeneous chemicals at low levels of individual components. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **86**, pp. 93–100.
- [45] Al Bahri, M., Calvo, L., Polo, A.M., Gilarranz, M.A., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J., 2013. Identification of by-products and toxicity assessment in aqueous-phase hydrodechlorination of diuron with palladium on activated carbon catalysts. *Chemosphere* **91**, pp. 1317–1323.
- [46] Ge, H., Lin, Z., Yao, Z., Gao, Y., Cong, Y., Yu, H., 2014. Balance between herbicidal activity and toxicity effect: a case study of the joint effects of triazine and phenylurea herbicides on *Selenastrum capricornutum* and *Photobacterium phosphoreum*. *Aquat. Toxicol.* **150**, pp. 165–174.
- [47] Walsh, G.E., 1972. Effects of herbicides on photosynthesis and growth of marine unicellular algae. *Hyacinth Control Journal* **11**, pp. 45–48.
- [48] Cetkauskaite, A., Brazenaite, J., 2004. Effects of mixtures of oleic acid with chlorinated herbicides on *Vibrio fischeri* bacteria. *Biologija* **4**, pp. 36–39.

- [49] Farre, M.J., Domenech, X., Peral, J., 2007. Combined photo–Fenton and biological treatment for diuron and linuron removal from water containing humic acid. *J. Hazard. Mater.* **147**, pp. 167–174.
- [50] Bogaerts, P., Bohatier, J., Bonnemoy, F., 2001. Use of the ciliated protozoan *Tetrahymena pyriformis* for the assessment of toxicity and quantitative structure–activity relationships of xenobiotics: comparison with the Microtox test. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **49**, pp. 293–301.
- [51] Lapertot, M., Ebrahimi, S., Oller, I., Manuel, I., Maldonado, G.W., Malato, S., Pulgarín, C., 2008. Evaluating Microtox as a tool for biodegradability assessment of partially treated solutions of pesticides using  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{TiO}_2$  solar photo–assisted processes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **69**, pp. 546–555.
- [52] Oulton, R.L., Kohn, T., Cwiertny, D.M., 2010. Pharmaceuticals and personal care products in effluent matrices: a survey of transformation and removal during wastewater treatment and implications for wastewater management. *J. Environ. Monitor.* **12** (11), pp. 1956–1978.
- [53] Mota, A.L.N., Albuquerque, L.F., Beltrame, L.T.C., Chiavone–Filho, O., Machulek Jr., A., Nascimento, C.A.O., 2008. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas* **2** (3), pp. 122–142.
- [54] Antonopoulou, M., Evgenidou, E., Lambropoulou, D., Konstantinou, I., 2014. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. *Water Res.* **53**, pp. 215–234.
- [55] Petrovic, M., Radjenovic, J., Barcelo, D., 2011. Advanced Oxidation Processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment. Elimination of pharmaceuticals. *The Holistic Approach to Environment* **1** (2), pp. 63–74.
- [56] Parra, S., Malato, S., Pulgarin, C., 2002. New integrated photocatalytic–biological flow system using supported  $\text{TiO}_2$  and fixed bacteria for the mineralization of isoproturon. *Appl. Catal. B–Environ.* **36**, pp. 131–144.
- [57] Getoff, N., 2002. Factors influencing the efficiency of radiation–induced degradation of water pollutants. *Radiat. Phys. Chem.* **65**, pp. 437–446.
- [58] Fábíán, M., Osán, J., Dr. Zagyvai, P., 2012. Magfizika. EDUTUS Főiskola.
- [59] Sowa, P., Rutkowska–Talipska, J., Sulkowska, U., Rutkowski, K., Rutkowski, R., 2012. Ionizing and non–ionizing electromagnetic radiation in modern medicine. *Polish Annals of Medicine* **19**, pp. 134–138.

- [60] Wojnárovits, L., 2007. Sugárkémia. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- [61] Chmielewski, A.G., Haji-Saeid, M., 2004. Radiation technologies: past, present and future. *Radiat. Phys. Chem.* **71**, pp. 16–20.
- [62] Sarma, K.S.S., 2004b. Prospects and development of radiation technologies in developing countries. *In: Emerging Applications of Radiation Processing*, IAEA–TECDOC–1386, Vienna, pp. 14–20.
- [63] Makarov, I.E., Ponomarev A.V., Bumsoo, H., 2004. Demonstration plant for electron–beam treatment of Taegu dye industry complex wastewater. *In: Emerging Applications of Radiation Processing*, IAEA–TECDOC–1386, Vienna, pp. 138–152.
- [64] Pikaev, T., 1994. “Environmental applications of radiation technology”. *High Energy Chem.* **28** (1), pp. 1–10.
- [65] Yonghua, D., Degui, Z., Aoshuang, Y., Guanghua, N., 2002. The present status and trend of ionizing–radiation application on environment protection in China. *Radiat. Phys. Chem.* **63**, pp. 657–659.
- [66] Buxton, G.V., 1982. Basic radiation chemistry of liquid water. *In: The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis*. Proceedings of NATO Advanced Study Institute, Capri, 1981 (Eds. BAXENDALE, J. H.–BUSI, F.). Reidel, Dordrecht, pp. 241–266.
- [67] Buxton, G.V., 2004. The radiation chemistry of liquid water: principles and applications. *In: Charged Particle and Photon Interactions with Matter. Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications* (Eds. MOZUMDER, A.–HATANO, Y.). Marcel Dekker, New York, pp. 331–363.
- [68] Le Caër, S., 2011. Water radiolysis: influence of oxid surfaces on H<sub>2</sub> production under ionizing radiation. *Water* **3**, pp. 235–253.
- [69] Spinks, J.W.T., Woods, R.J., 1990. An Introduction to Radiation Chemistry. Third Edition, Wiley–Interscience, New York.
- [70] Benderskij, V.A., Krivenko, A.G., Rukin, A.N., 1980. Anomalous mobility of hydrogen and deuterium atoms in aqueous solutions of electrolytes. *High Energy Chem.* **14**, pp. 303–308.
- [71] Ferradini, C., Jay–Gerin, J.–P., 2000. The effect of pH on water radiolysis: a still open question – a minireview. *Res. Chem. Intermed.* **26** (6), pp. 549–565.
- [72] Hug, G. L., 1981. Optical spectra of nonmetallic inorganic transient species in aqueous solutions. *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand., (USA)* 69.

- [73] Weyl, W., 1864. Über Metalammonium-Verbindungen. *Annalen der Physik* **197**, pp. 601–612.
- [74] Hart, E.J., Boag, J.W., 1962. Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **84** (21), pp. 4090–4095.
- [75] Noyes, R.M., 1961. Effects of diffusion rates on chemical kinetics. *In: Progress in Reaction Kinetics*; Porter, G., Ed.; Pergamon: London, Vol. 1, pp. 129–160.
- [76] Jayson, G.G., Keene, J.P., Stirling, D.A., Swallow, A.J., 1969. Pulse-radiolysis study of some unstable complexes of iron. *Trans. Faraday Soc.* **65**, pp. 2453–2464.
- [77] Elliot, A.J., Geertsen, S., Buxton, G.V., 1988. Oxidation of thiocyanate and iodide ions by hydrogen atoms in acid solutions. A pulse radiolysis study. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **84**, 1101–1112.
- [78] Roder, M., Wojnárovits, L., Földiák, G., 1990. Pulse radiolysis of aqueous solutions of aromatic hydrocarbons in the presence of oxygen. *Radiat. Phys. Chem.* **36**, pp. 175–176.
- [79] Christensen, H.C., Sehested, K.; Hart, E.J., 1973. Formation of benzyl radicals by pulse radiolysis of toluene in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **77**, pp. 983–987.
- [80] Gerecke, A.C., Canonica, S., Müller, S.R., Schaerer, M., Schwarzenbach, R.P., 2001a. Quantification of dissolved natural organic matter (DOM) mediated phototransformation of phenylurea herbicides in lakes. *Environ. Sci. Technol.* **35**, pp. 3915–3923.
- [81] Gerecke, A.C., Tixier, C., Bartels, T., Schwarzenbach, R.P., Müller, S.R., 2001b. Determination of phenylurea herbicides in natural waters at concentrations below 1 ng l<sup>-1</sup> using solid-phase extraction, derivatization, and solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **930**, pp. 9–19.
- [82] Williams, A., Jencks, W.P., 1974. Urea synthesis from amines and cyanic acid: kinetic evidence for a zwitterionic intermediate. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1753–1759.
- [83] Kovács, K., Farkas, J., Veréb G., Arany, E., Simon, G., Schrantz, K., Dombi, A., Hernádi, K., Alapi, T., 2016. Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of phenylurea herbicides. *J. Environ. Sci. Health, Part B* **51** (4), pp. 205–214.
- [84] Bobu, M., Wilson, S., Greibrokk, T., Lundanes, E., Siminiceanu, I., 2006. Comparison of advanced oxidation processes and identification of monuron photodegradation products in aqueous solution. *Chemosphere* **63**, pp. 1718–1727.

- [85] Djebbar, K.E., Zertal, A., Debbache, N., Sehili, T., 2008. Comparison of diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes. *J. Environ. Manage.* **88**, pp. 1505–1512.
- [86] Burrows, H. D., Canle Lopez, M., Santaballa, J.A., Steenken, S., 2002. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *J. Photochem. Photobiol. B* **67**, pp. 71–108.
- [87] Benitez, F.J., Real, F.J., Acero, J.L., Garcia, C., 2006. Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl–urea herbicides in waters. *J. Hazard. Mater. B* **138**, pp. 278–287.
- [88] Benitez, F.J., Garcia, C., Acero, J.L., Real, F.J., 2009. Removal of phenylurea herbicides from waters by using chemical oxidation treatments. *World Acad. Sci. Eng. Technol.* **34**, pp. 673–680.
- [89] Oturan, M.A., Oturan, N., Edelaoui, M.C., Podvorica, F.I., El kacemi, K., 2011. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton’s reaction based advanced oxidation processes. *Chem. Eng. J.* **171**, pp. 127–135.
- [90] Kotzias, D., Korte, F., 1981. Photochemistry of phenylurea herbicides and their reactions in the environment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **5**, pp. 503–512.
- [91] Tanaka, F.S., Hoffer, B.L., Wien, R.G., 1985. Detection of halogenated biphenyls from sunlight photolysis of chlorinated herbicides in aqueous solutions. *Pest Manag. Sci.* **16**, pp. 265–270.
- [92] Canle Lopez, M., Rodríguez, S., Rodríguez Vázquez, L.F., Santaballa, J.A., Steenken, S., 2001. First stages of photodegradation of the urea herbicides fenuron, monuron and diuron. *J. Mol. Struct.* **565–566**, pp. 133–139.
- [93] Tahmassebi, L.A., Nélieu, S., Kerhoas, L., Einhorn, J., 2002. Ozonation of chlorophenylurea pesticides in water: reaction monitoring and degradation pathways. *Sci. Total Environ.* **291**, pp. 33–44.
- [94] Richard, C., Bengana, S., 1996. pH effect in the photocatalytic transformation of a phenyl–urea herbicide. *Chemosphere* **33** (4), pp. 635–641.
- [95] Chu, W., Rao, Y.F., 2012. Photocatalytic oxidation of monuron in the suspension of WO<sub>3</sub> under the irradiation of UV–visible light. *Chemosphere* **86**, pp. 1079–1086.
- [96] Zeng, J., Yang, H., Deng, J., Liu, H., Yi, X., Yang, L., Yi, B., 2015. Common characteristic assessments of transformation mechanism for substituted phenylurea herbicides by reactive oxygen species (ROSs) during photocatalytic process. *Chem. Eng. J.* **273**, pp. 519–526.

- [97] Malato, S., Blanco, J., Cáceres, J., Fernández-Alba, A.R., Agüera, A., Rodríguez, A., 2002. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO<sub>2</sub> using solar energy. *Catalysis Today* **76**, pp. 209–220.
- [98] Malato, S., Cáceres, J., Fernández-Alba, A.R., Piedra, L., Hernando, M.D., Agüera, A., Vial, J., 2003. Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: evaluation of main intermediates and toxicity. *Environ. Sci. Technol.* **37**, pp. 2516–2524.
- [99] Canle Lopez, M., Fernández, M.I., Rodríguez, S., Santaballa, J.A., Steenken, S., Vulliet, E., 2005. Mechanisms of direct and TiO<sub>2</sub>-Photocatalysed UV degradation of phenylurea herbicides. *ChemPhysChem* **6**, pp. 2064–2074.
- [100] Pramauro, E., Vincenti, M., Augugliaro, V., Palmisano, L., 1993. Photocatalytic degradation of monuron in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions. *Environ. Sci. Technol.* **27**, pp. 1790–1795.
- [101] Farré, M.S., Franch, M.I., Malato, S., Ayllón, J.A., Peral, S., Doménech, X., 2005. Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere* **58**, pp. 1127–1133.
- [102] Pérez, M.H., Peñuela, G., Maldonado, M.I., Malato, O., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., Gernjak, W., Malato, S., 2006. Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. *Appl. Catal. B-Environ.* **64**, pp. 272–281.
- [103] Katsumata, H., Sada, M., Nakaoka, Y., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K., 2009. Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO<sub>2</sub>. *J. Hazard. Mater.* **171**, pp. 1081–1087.
- [104] Sharma, M.V.P., Kumari, V.D., Subrahmanyam, M., 2008. Photocatalytic degradation of isoproturon herbicide over TiO<sub>2</sub>/Al-MCM-41 composite systems using solar light. *Chemosphere* **72**, pp. 644–651.
- [105] Pérez, M.H., Peñuela, G., Maldonado, M.I., Malato, O., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., Gernjak, W., Malato, S., 2006. Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. *Appl. Catal. B-Environ.* **64**, pp. 272–281.
- [106] Oturan, M.A., Edelahe, M.C., Oturan, N., El kacemi, K., Aaron, J.-J., 2010. Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process. *Appl. Catal. B-Environ.* **97**, pp. 82–89.

- [107] Farrè, M.J., Domenech, X., Peral, J., 2006. Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for diuron and linuron removal from water. *Water Res.* **40**, pp. 2533–2540.
- [108] Sanchis, S., Polo, A.M., Tobajas, M., Rodriguez, J.J., Mohedano, A.F., 2014. Coupling Fenton and biological oxidation for the removal of nitrochlorinated herbicides from water. *Water Res.* **49**, pp. 197–206.
- [109] McLaughlin, W.L., Miller, A., Kovács, A., 2003. Dosimetry methods. *In: Handbook of Nuclear Chemistry*, Vol. 5, Chapter 2, pp. 33–71.
- [110] Ražem, D., Drovnik, I., 1987. Ethanol–chlorobenzene dosimetry for absorbed doses below 1 kGy. *Appl. Radiat. Isotopes* **38 (12)**, pp. 1019–1025.
- [111] Fielden, E.M., 1982. Chemical dosimetry of pulsed electron and X-ray sources in the 1–20 MeV range. *In: The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis. Proceedings of NATO Advanced Study Institute*, (Eds. BAXENDALE, J. H.–BUSI, F.). Reidel, Dordrecht, pp. 49–62.
- [112] Baga, A.N., Johnson, G.R.A., Nazhat, N.B., Saadalla–Nazhat, R.A., 1988. A simple spectrophotometric determination of hydrogen peroxide at low concentrations in aqueous solution. *Anal. Chim. Acta* **204**, pp. 349–353.
- [113] Kosaka, K., Yamada, H., Matsui, S., Echigo, S., Shishida, K., 1998. Comparison among the methods for hydrogen peroxide measurements to evaluate Advanced Oxidation Processes: application of a spectrophotometric method using copper(II) ion and 2,9–dimethyl–1,10–phenanthroline. *Environ. Sci. Technol.* **32**, pp. 3821–3824.
- [114] Steinberg, S.M., 1995. A review of environmental applications of bioluminescence measurements. *Chemosphere* **30 (11)**, pp. 2155–2197.
- [115] Melnikov, N.N., Derivatives of urea and thiourea *In: Handbook of Chemistry of Pesticides* (Eds.: Gunther, F.A., Gunter, J.D.), Vol. 18, pp. 225–239.
- [116] Bjergbakke, E., Sillesen, A., Pagsberg, P., 1996. UV spectrum and kinetics of hydroxycyclohexadienyl radicals. *J. Phys. Chem.* **100**, pp. 5729–5736.
- [117] Grebenkin, S.Y., Krasnoperov, L.N., 2004. Kinetics and thermochemistry of the hydroxycyclohexadienyl radical reaction with O<sub>2</sub>:  $\text{C}_6\text{H}_6\text{OH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})\text{OO}\cdot$ . *J. Phys. Chem. A* **108**, pp. 1953–1963.
- [118] Solar, S., Solar, W., Getoff, N., 1986. Resolved multisite OH attack on aqueous aniline studied by pulse radiolysis. *Radiat. Phys. Chem.* **28 (2)**, pp. 229–234.

- [119] Singh, T.S., Gejji, S.P., Rao, M., Mohan, H., Mittal, J.P., 2001. Radiation chemical oxidation of aniline derivatives. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1205–1211.
- [120] Roder, M., Wojnárovits, L., Földiák, G., Emmi, S.S., Beggiato, G., D'Angelantonio, M., 1999. Addition and elimination kinetics in OH radical induced oxidation of phenol and cresols in acidic and alkaline solutions. *Radiat. Phys. Chem.* **54**, pp 475–479.
- [121] Land, E.J., Ebert, M., 1967. Pulse radiolysis studies of aqueous phenol. *Trans. Faraday Soc.* **63**, pp. 1181–1190.
- [122] Raghavan, N.V., Steenken, S., 1980. Electrophilic reaction of the OH radical with phenol. Determination of the distribution of isomeric dihydrocyclohexadienyl radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, pp. 3495–3499.
- [123] Steenken, S., 1987. Addition–elimination paths in electron transfer reactions between radicals and molecules. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* **83**, pp. 113–124.
- [124] Steenken, S., 1996. One–electron redox reactions between radicals and organic molecules. An addition/elimination (inner–sphere) path [1]. *In: Topics in Current Chemistry* 177, pp. 125–145.
- [125] Latif, N., O'Neill, P., Schulte–Frohlinde, D., Steenken, S., 1978. Two routes in the formation of hydrogen halides from OH adducts of halogenated anisoles in aqueous solution. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **82 (5)**, pp. 468–471.
- [126] Von Sonntag, C., 2006. Free–Radical–Induced DNA Damage and Its Repair, A Chemical Perspective. Springer, Heidelberg.
- [127] Bhatia, K., Schuler, R.H., 1974. Oxidation of hydroxycyclohexadienyl radical by metal ions. *J. Phys. Chem.* **78 (23)**, pp. 2335–2338.
- [128] Christensen, H.B., Gustafsson, R., 1969. Radiolysis of aqueous benzene solutions. Effect of nitrous oxide and iron ions. *Nukleonik* **12 (2)**, pp. 49–53.
- [129] Buxton, G.V., Langan, J.R., Lindsay Smith, J.R., 1986. Aromatic hydroxylation. 8. A radiation chemical study of the oxidation of hydroxycyclohexadienyl radicals. *J. Phys. Chem.* **90**, pp. 6309–6313.
- [130] Volkert, O., Schulte–Frohlinde, D., 1968. Mechanism of homolytic aromatic hydroxylation III. *Tetrahedron Letters* **17**, pp. 2151–2154.
- [131] Christensen, H.C., 1972. Pulse radiolysis of aqueous solutions of aniline and substituted anilines. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **4 (3)**, pp. 311–333.



- [132] Mohan, H., Mudaliar, M., Rao, B.S. M., Mittal, J.P., 1992. Reactions of hydrated electron and alcohol radicals with halogenated aromatic compounds: a pulse radiolysis study. *Radiat. Phys. Chem.* **40** (6), pp. 513–517.
- [133] Acero, J.L., Benitez, F.J., Gonzalez, M., Benitez, R., 2002. Kinetics of fenuron decomposition by single–chemical oxidants and combined systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, pp. 4225–4232.
- [134] Mazellier, P., Busset, C., Delmont, A., De Laat, J., 2007. A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution. *Water Res.* **41**, pp. 4585–4594.
- [135] De Laat, J., Maouala–Makata, P., Dore, M., 1996. Rate constants for reactions of ozone and hydroxyl radical with several phenylureas and acetamides. *Environ. Technol.* **17**, pp. 707–716.
- [136] Gallard, H., De Laat, J., 2001. Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl–ureas by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III). *Chemosphere* **42**, pp. 405–413.
- [137] Shemer, H., Sharples, C.M., Elovitz, M.S., Linden, K.G., 2006. Relative rate constants of Contaminant Candidate List pesticides with hydroxyl radicals. *Environ. Sci. Technol.* **40**, pp. 4460–4466.
- [138] Benitez, F.J., Real, F.J., Acero, J.L., Garcia, C., 2007. Kinetics of the transformation of phenyl–urea herbicides during ozonation of natural waters: rate constants and model predictions. *Water Res.* **41**, pp. 4073–4084.
- [139] Chen, W.R., Wu, C., Elovitz, M.S., Linden, K.G., Suffet, I.H.M., 2008. Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals. *Water Res.* **42**, pp. 137–144.
- [140] Elovitz, M.S., Shemer, H., Peller, J.R., Vinodgopal, K., Sivaganesan, M., Linden, K.G., 2008. Hydroxyl radical rate constants: comparing UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and pulse radiolysis for environmental pollutants. *J. Water Supply Res. T.* **57**, 391–401.
- [141] Homlok, R., Takács, E., Wojnárovits, L., 2013. Degradation of organic molecules in advanced oxidation processes: Relation between chemical structure and degradability. *Chemosphere* **91**, 383–389.
- [142] Shende, R.V., Mahajani, V.V., 1994. Kinetics of wet air oxidation of glyoxalic acid and oxalic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33** (12), pp. 3125–3130.
- [143] Sarpal, R.S., Dogra, S.K., 1987. Prototropism in aminophenols and anisidines: A reinvestigation. *J. Photochem.* **38**, pp. 263–276.

- [144] Nélieu, S., Shankar, M.V., Kerhoas, L., Einhorn, J., 2008. Phototransformation of monuron induced by nitrate and nitrite ions in water: contribution of photonitration. *J. Photochem. Photobiol. A* **193**, pp. 1–9.
- [145] Měšt'ánková, H., Mailhot, G., Pilichowski, J.–F., Krýsa, J., Jirkovský, J., Bolte, M., 2004. Mineralisation of monuron photoinduced by Fe(III) in aqueous solution. *Chemosphere* **57**, pp. 1307–1315.
- [146] Illés, E., Tegze, A., Kovács, K., Sági, Gy., Papp, Z., Takács, E., Wojnárovits, L., 2017. Hydrogen peroxide formation during radiolysis of aerated aqueous solutions of organic molecules. *Radiat. Phys. Chem.* **134**, pp. 8–13.